

# Lumineszcencia és $\pi$ elektronállapotok széntartalmú amorf vékonyrétegekben

PhD értekezés

Tóth Sára

Szegedi Tudományegyetem

Fizika Doktori Iskola

Témavezető: Dr. Koós Margit

MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet

Szeged, 2008

# Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	4
2. Irodalmi áttekintés.....	6
2.1. Amorf szén vékonyrétegek tulajdonságai.....	6
2.2. Amorf szén vékonyrétegek kötősszerkezete és annak vizsgálata Raman szórással.....	8
2.2.1. Amorf szén vékonyrétegek kötősszerkezete.....	8
2.2.2. Raman szórás amorf szén rétegeken.....	11
2.3. Amorf szén vékonyrétegek elektronszerkezete.....	14
2.4. Amorf szén vékonyrétegek optikai tulajdonságai.....	18
2.5. Amorf szén vékonyrétegek lumineszcencia tulajdonságai.....	21
2.5.1. A fotolumineszcencia spektrális eloszlása és annak függése a réteg előállításának paramétereitől és a gerjesztő energiától.....	22
2.5.2. A fotolumineszcencia gerjesztési spektruma.....	23
2.5.3. A fotolumineszcencia polarizációja és a lecsengési kinetika.....	24
2.5.4. A lumineszcencia intenzitásának változása a tilossáv szélességgel és a hibahely koncentrációval.....	25
2.5.5. A lumineszcencia mechanizmusa.....	26
2.6. Amorf szén vékonyrétegek előállítása plazmaerősítéses kémiai gőzfázisú módszerrel.....	26
3. Célkitűzés.....	34
4. Kísérleti rész.....	36
4.1. Minták előállítása.....	36
4.2. Vizsgálati módszerek.....	38
4.2.1. Lumineszcencia méréshez használt berendezés.....	39
4.2.2. Raman szórás.....	40
4.2.3. Transzmissziós és ellipszometriai mérések a látható és ultraibolya hullámhossztartományban.....	41

5. Eredmények.....	42
5.1. Benzol plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciája.....	43
5.2. A rétegvastagság változásának hatása a benzol plazmából készült a-C:H vékonyrétegek lumineszcenciájára.....	64
5.3. Fotolumineszcencia és Fabry-Perot rezonancia erősítés benzol plazmából leválasztott öntartó a-C:H rétegeken.....	80
6. Tézisek.....	97
7. Summary.....	99
8. Irodalomjegyzék.....	104
9. Köszönetnyilvánítás.....	109

# 1. Bevezetés

Az amorf szén különböző formáinak tanulmányozása az utóbbi 10-20 év anyagtudományi kutatásainak egyik fő iránya. Ennek oka a szén környezetbarát jellege és a különböző szén-formációk rendkívül változatos szerkezeti felépítése, ami az alkalmazásuk szempontjából ígéretes tulajdonságok széles skáláját eredményezi. Az a-C:H vékonyrétegek egyedisége – ami miatt az alapkutatásban és a gyakorlati alkalmazásban kiemelkedően fontosak – abban rejlik, hogy változtatható mennyiségben tartalmaznak  $sp^3$ ,  $sp^2$ , valamint esetenként  $sp^1$  hibridizációjú szénatomokat, és jelentős mennyiségű hidrogénatomot, amely bármelyik hibridizációjú szénatomhoz kötődhet. Ez nagyon összetett mikroszerkezetet eredményez, ami szoros kapcsolatban van a leválasztási körülményekkel, és lehetővé teszi, hogy az a-C:H filmek tulajdonságai széles skálát íveljenek át. A döntő paraméter, amely meghatározza a rétegek mikroszerkezetét és így tulajdonságait, a hordozó felületére becsapódó ionok energiája, amely a plazma erősítéses kémiai gőzfázisú leválasztási eljárásnál elsősorban a hordozó önfeltöltődésétől függ egy adott kisülési nyomás mellett. Általában azt lehet mondani, hogy az  $sp^3$  hibridizációjú szénatomok aránya és a hidrogéntartalom csökken növekvő ionenergiával, vagyis az önfeltöltődési feszültség növekedésével (adott egyéb paraméterek mellett), míg a kis ionenergiák kedveznek a lágy, jelentős mértékben hidrogénezett, nagy tilossáv szélességű (3-4 eV) rétegek kialakulásának.

Az amorf szénen végzett kutatások általában gyakorlati motivációjúak, amelyeknek az a célja, hogy úgy hangolják a rétegek tulajdonságait, hogy az megfeleljen egy adott alkalmazás speciális követelményeinek. Ezért fontos, hogy jól ismerjük az alapkutatások eredményeként az egyes tulajdonságok és az amorf anyag különböző szerkezeti sajátosságai közötti kapcsolatot. E vékonyrétegek többsége félvezetőként viselkedik, így a legkülönbözőbb alkalmazásokat tekintve fontos a sávhatárhoz közeli, és a tiltott sávban levő lokalizált állapotok meghatározása. A fotolumineszcencia igen érzékeny módszer arra, hogy felderítsük ezeket az állapotokat.

A kis ionenergia mellett készült, nagy tilossáv szélességgel rendelkező, polimerszerű a-C:H vékonyrétegek szobahőmérsékleten intenzív, szélessávú lumineszcenciát mutatnak az ultraibolya és a látható tartományban. Dolgozatomban elsősorban ezen rétegek fotolumineszcencia jellemzőinek a vizsgálatával foglalkozom. A fotolumineszcencia kötősszerkezeti hátterének felderítésére Raman szórási vizsgálatokat végeztem. A minták optikai tulajdonságait pedig spektrálellipszometriai mérésekből határoztam meg.

Dolgozatom három fő részből áll. Az első részben részletesen foglalkozom az amorf szén kötés- és elektronszerkezetének, továbbá fotolumineszcenciájának kutatásaimhoz szorosan kapcsolódó irodalmával. A második részben ismertetem a mintakészítést és az alkalmazott vizsgálati módszereket. A harmadik részben pedig a kísérleti eredményeim részletes ismertetésére kerül sor, amelyek benzolban létrehozott plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegekre vonatkoznak. E fejezet első részében különböző önfeltöltődési feszültségeknél előállított a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcencia jellemzőinek az adott plazmaparaméter függvényében bekövetkező változását tárgyalom és összefüggést keresek a változás és a vékonyréteg kötésszerkezete között. A második részben a fotolumineszcencia jellemzőknek, így az emisszió spektrális eloszlásának, a gerjesztési spektrumnak és az integrális intenzitásnak, továbbá a minták optikai tulajdonságainak növekvő rétegvastagsággal való változását tárgyalom. A harmadik részben pedig önálló a-C:H vékonyrétegek főbb fotolumineszcencia jellemzőivel, továbbá a fotolumineszcencia Fabry-Perot rezonancia erősítésének az elemzésével foglalkozom.

## 2. Irodalmi áttekintés

Az amorf szén vékonyrétegek kutatásának kitüntetett figyelmet szenteltek az utóbbi két évtizedben. Ez a gyakorlati felhasználás szempontjából rendkívül előnyös optikai, elektromos és mechanikai tulajdonságaival függ össze. Az alapkutatás számára pedig nagy kihívást jelent, hogy megértsük az összefüggést a vékonyrétegek széles skálán változtatható tulajdonságai, szerkezete valamint közvetve az előállítás körülményei között. Ezek együttesen igen nagy számú publikációt eredményeztek a szakirodalomban. Ezért a következőkben kifejtésre kerülő irodalmi áttekintésben nem törekedtem a teljességre, részletesebben csak azokkal az irodalmi eredményekkel foglalkozom, amelyek szorosabban kapcsolódnak a dolgozatom kutatási témájához.

### 2.1. Amorf szén vékonyrétegek tulajdonságai

Az „amorf szén vékonyrétegek” fogalom igen tág, egyaránt beletartoznak a hidrogénezett amorf szén vékonyrétegek (a-C:H) és a hidrogént nem, vagy csak nagyon kis százalékban ( $< 0,1\%$ ) tartalmazó tetraéderes (ta-C) és grafitos (a-C) szerkezetű amorf szén vékonyrétegek. Munkám során a-C:H vékonyrétegek kutatásával foglalkoztam, ezért a következőkben elsősorban ezek tulajdonságait mutatom be részletesebben. E rétegek tulajdonságai a szigetelő polimer viselkedéstől kezdve a gyémántszerű tulajdonságokon keresztül egészen a jól vezető grafitos sajátságokig változtathatók az előállítás feltételeitől függően. Az a-C:H vékonyrétegek tulajdonságai a szén különböző hibridizációs állapotainak (ld. 2.2 fejezet) mennyiségétől, rendeződésétől, illetve a hidrogén jelenlététől függenek. A rétegek általában 20-40 % hidrogént tartalmaznak, de speciális leválasztási körülmények között előfordulhat, hogy 10 %-nál kevesebbet vagy éppen ellenkezőleg, a hidrogén tartalom elérheti a 60 %-ot is.

Az amorf szén vékonyrétegek előállítása sokféleképpen történhet: ionnyaláb [1-15], reaktív plazma [16-24], ezen belül a plazma erősítéses kémiai gőzfázisú leválasztás (PE CVD) [25-28], vagy lézeres abláció [29-31] segítségével. Sőt, amorf szenet előállíthatunk még úgy is, hogy egy anyag felületét kezeljük. Így például létrehozhatunk a-C:H vékonyréteget az ultra nagy molekulatömegű polietilén (UHMWPE) felületén gyors atombombázással (FAB) is [32-34]. A PE CVD módszert a 2.6. fejezetben ismertetem részletesen, ugyanis az általam vizsgált a-C:H vékonyrétegeket e módszerrel állítottam elő.

A szén jól ismert módosulatait, a gyémántot és a grafitot, extrém tulajdonságaiknak köszönhetően már eddig is számos területen alkalmazták. A gyémánt, nagy keménysége (120 GPa) miatt védőréteggént használható optikai elemeken és nagy mechanikai igénybevételnek kitett felületeken. Nagy hővezetőképessége ( $600-1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [35] folytán a félvezetőiparban hűtésre, a modern nagy integráltsági fokú áramkörök működési sebességének növelésekor pedig hőelvezetésre használják. Mivel kémiai ellenálló, ezért felhasználják extrém körülmények között működő elektronikus eszközök készítésénél. Továbbá használják aktív áramköri elemként és nagy átütési feszültségű dielektrikumként is. A grafitot, jó elektromos vezetőképességének köszönhetően, elektromotorok áramvezetőihez használják. Jól bírja a magas hőmérsékletet. Használják még bélésanyagnak és ceruzabélnek is. Interkalálható réteges szerkezete miatt, így jelentős szerepet tölt be újratölthető akkumulátorok és nagy kapacitású kondenzátorok gyártása során. Felhasználják még atomerőművek moderátoraiiban is.

Az amorf szén vékonyrétegek nagy előnye, hogy a kívánt méretben, formában, olcsón előállíthatók és tulajdonságaik széles skálán változtathatók (pl. vezetőképesség:  $10^{-13}-10^{-2} \text{ 1}/\Omega\text{cm}$ , optikai tiltott sáv szélesség: 0,5–4,5 eV, törésmutató: 1,6–2,0, sűrűség: 0,9-3 g/cm<sup>3</sup>, keménység: 5-20 GPa). Azt is mondhatjuk, hogy magukban hordozzák mind a gyémánt, mind a grafit előnyös tulajdonságait, azonban sokkal egyszerűbben állíthatók elő. Jelenleg főként védőréteggént alkalmazzák, mert mechanikailag kedvező tulajdonságokkal rendelkeznek, stabil, kémiai anyagoknak, korrózióknak, külső igénybevételnek ellenállnak. A számítástechnikában a merev adattároló lemezek és a mágneses leolvasó fej mechanikai védelmére használják. A rétegek mindegyikének hátrányos jellemzője azonban a nagy belső feszültség, mely korlátozza a vastagságát. A belső feszültség csökkentése megvalósítható N, Si, O illetve különböző fémek adalékolásával, bár ez a keménység csökkenését is eredményezi.

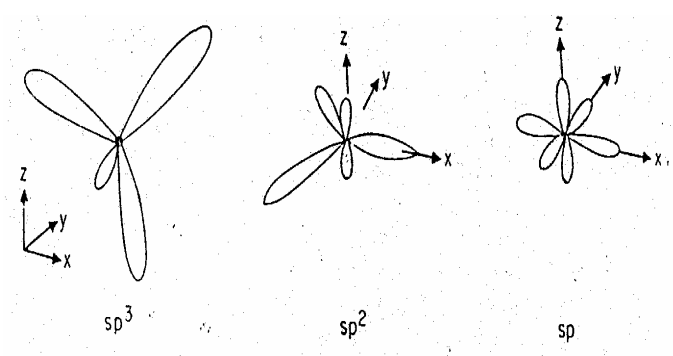
Optikai felhasználás céljára készítenek  $\lambda/4$  vastagságú antireflexiós rétegeket, melyekben a réteg aljáról és tetejéről visszaverődő fénysugarak interferenciája minimális intenzitást eredményez, így nagy abszorbeáló képességgel rendelkező bevonatok képezhetők. A  $\lambda/2$  vastagságú reflexiós rétegeket tükröző felületként hasznosítják. Vannak olyan rétegek, amelyeket infravörös átlátszóságuk miatt optikai fedőréteggént használnak az infravörös tartományban. Azon filmek, melyek intenzív szélessávú lumineszcenciát mutatnak a látható tartományban szobahőmérsékleten, elektrolumineszcens kijelzők készítéséhez alkalmasak. A kis elektronkilépési munka ígéretessé teszi ezen rétegeket lapos képcsövek kifejlesztésében is. Az amorf szén vékonyrétegekre épülő eszközök jelenleg még nem mindenben felelnek meg a

várákosoknak, ezért a fejlesztést folytatni kell. Az e tekintetben számításba jövő eszközök a fényt emittáló diódák, szenzorok, nagy felületű elektronikus, fotoelektromos téremissziós eszközök, vékonyréteg tranzistorok és elektrolumineszcens kijelzők.

## 2.2. Amorf szén vékonyrétegek kötősszerkezete és annak vizsgálata Raman szórással.

### 2.2.1. Amorf szén vékonyrétegek kötősszerkezete

A szénatom három különböző hibridizációjú, nevezetesen  $sp^3$ ,  $sp^2$  és  $sp^1$  kötéseket (2.2.1. ábra) képes kialakítani [36]. Az  $sp^3$  hibridizáció során a szén 4 vegyérték elektronja ( $2s^2 2p^2$ ) 4 egyenértékű, a kötésben résztvevő atomok között lokalizált  $\sigma$  kötés, s így tetraéderes szerkezetet hoz létre. A szén tetraéderes kötések tartalmazó kristályos módosulata a gyémánt, melynek nagy keménysége a telített kovalens kötések erősségével és izotrópiájával függ össze [37]. Az  $sp^2$  hibridizáció esetén a szén 4 vegyérték elektronja közül csak 3 alakít ki  $\sigma$  kötés, amelyek egy síkban vannak. A negyedik elektron egy gyengébb  $\pi$  kötésben vesz részt, mely az előbb említett sík felett illetve alatt helyezkedik el úgy, hogy vetülete a  $\sigma$  kötések síkjára zérus legyen. Ilyen hibridizációjú kötések épül fel a szén másik kristályos módosulata a grafit [38], továbbá a fullerének és a nanocsövek is. A harmadik esetben, az  $sp^1$  hibridizáció során, a 4 vegyérték elektron két  $\pi$  és két  $\sigma$  kötés kialakításában vesz részt, és lineáris szerkezetet eredményez. Jelenléte a szénhidrogén molekulákra jellemző (pl. acetilén).

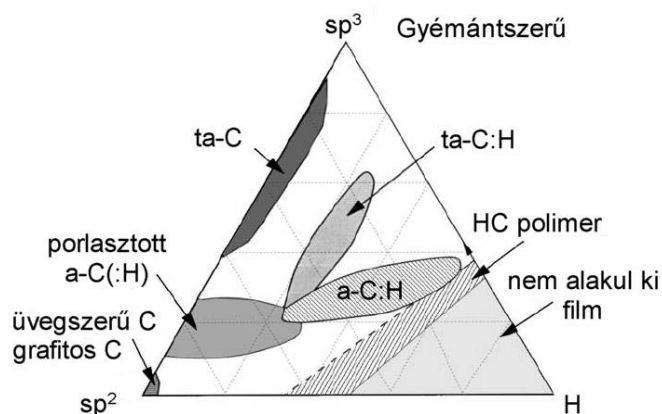


2.2.1. ábra: Az  $sp^3$ ,  $sp^2$  és  $sp^1$  hibridizációjú szénatomok sematikus ábrázolása

Hidrogénezett amorf szén vékonyrétegekben egyaránt előfordulhat  $sp^3$  és  $sp^2$  hibridizációjú kötéstípus és kis mennyiségben még  $sp^1$  hibridizációs állapot is. A különböző kötési konfigurációjú szénatomok mennyisége és helyi kötési környezete, valamint a rétegek



hidrogén-tartalma azonban nagymértékben függ a réteg előállításának paramétereitől [39], így elsősorban a rétegeképzésben résztvevő ionok energiájától [36]. A 2.2.2. ábrán látható az amorf szén rétegek ternáris fázisdiagramja, melyen a különböző összetételű, jellegzetes amorf szén fázisok fel vannak tüntetve. Az egyes amorf fázisok létrejötte az előállítási technológiával és azon belül a leválasztási paraméterekkel van szoros kapcsolatban.



2.2.2. ábra: Amorf szén rétegek ternáris fázisdiagramja [40]

Az amorf szén rétegnövekedési mechanizmusnak jól ismert modellje a szubplantációs modell, amelynél a réteg növekedése szempontjából döntő paraméter a becsapódó ionok energiája [41]. Ha az energiájuk kicsi ( $<32$  eV), akkor a felületen épülnek be. Ha átlépik ezt az energiát (penetrációs küszöb), akkor behatolnak a rétegbe és „átrendezik” a környezetüket. Nagyon nagy energia esetén még mélyebben hatolnak be a rétegbe. Ebben az esetben azonban a réteg felmelegszik és relaxálódik. Ez az  $sp^3$  hibridizációjú szénatomok számának a csökkenését eredményezi. A hidrogén jelenléte egy kicsit összetettebbé teszi a folyamatot, ugyanis szénhidrogén molekulák is vannak jelen. A molekulaionok atomi ionokra szakadnak becsapódáskor és ezek szubplantálódnak a rétegbe. Lógó kötések a hidrogénatomok és az ionok is képesek kialakítani a C-H kötések H atomját leszakítva. A semleges töltésű szénhidrogén gyökök csak a réteg felszínével lépnek kölcsönhatásba. Ha telítettek, akkor reakciókészségük kicsi, ha telítetlenek, akkor könnyen kölcsönhatásba lépnek a felülettel és beépülnek.

Kis ionenergiáknál, azaz kis önfeltöltődési feszültség mellett (0-100 V) nagy a rétegek hidrogén tartalma, kevés  $sp^2$  hibridizációjú szénatom van bennük. E rétegek tartalmazhatnak  $sp^1$  hibridizációjú szénatomokat is. Az  $sp^3$  hibridizációjú szénatomok döntően nem másik szénatomhoz, hanem inkább hidrogénhez kapcsolódnak, azaz nem a gyémántra jellemző C-C kötőrendszer alakul ki, hanem a telített szénhidrogénekre jellemző C-H kötések. Emiatt a

rétegek kis sűrűségűek ( $1,3\text{--}1,7\text{ g/cm}^3$ ). Lágy polimer filmeknek is szokták ezeket az anyagokat nevezni. Nagy a tilossáv szélességük ( $2,5\text{--}4\text{ eV}$ ), a törésmutatójuk pedig az  $1,6\text{--}1,9$  tartományban változik. Rosszul vezetnek, a szobahőmérsékletű egyenáramú vezetőképesség a  $10^{-8}\text{--}10^{-10}\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  tartományba esik. Ezek azok a rétegek, melyek szobahőmérsékleten intenzív, szélessávú fotolumineszcenciát mutatnak.

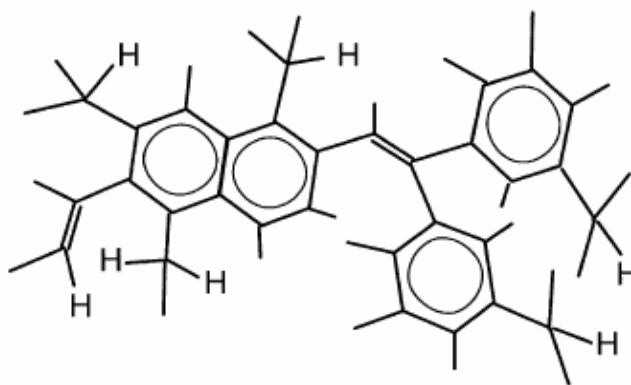
A közepes ionenergiáknál, azaz közepes önfeltöltődési feszültség mellett ( $100\text{--}300\text{ V}$ ) olyan vékonyrétegek állíthatók elő, amelyek kevesebb hidrogént tartalmaznak és az  $\text{sp}^3\text{ C-C}$  kötések aránya maximális, a szerkezet térhálósodik. E rétegek sűrűsége  $\sim 2\text{ g/cm}^3$ , törésmutatójuk  $2,18\text{--}2,2$  határok között változik és a tilossáv nem nagyobb  $2\text{ eV}$ -nál. E filmek mutatnak leginkább gyémántszerű tulajdonságokat.

A nagy ionenergiánál, azaz nagy önfeltöltődési feszültségnél ( $>300\text{ V}$ ) a réteg hidrogén tartalma tovább csökken és a szénatomok döntően  $\text{sp}^2$  hibridizációjú kötésekhez hoznak létre. A rétegek tilossáv szélessége lecsökken  $\sim 0,5\text{ eV}$ -ra és fajlagos vezetőképessége a  $10^{-2}\text{--}10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  tartományban változik. A szerkezetben Raman szórás vizsgálatokkal kimutatható az aromás klaszterek jelenléte. Ezek a grafitszerű vékonyrétegek.

Hidrogénezett amorf szén esetén a szén különböző hibridizációs állapotai és a hidrogén jelenléte miatt nagyon nehéz a szerkezetre modellt alkotni. Számos próbálkozás történt a szerkezet leírására. Először a „continuous random network” (folytonos véletlenszerű hálózat) modellje [42, 43] tűnt használhatónak, azonban a kísérletek [44] ezt nem igazolták, ugyanis a modellben használt Keating potenciál [45] nem írta le jól a  $\pi$  kölcsönhatásokat az  $\text{sp}^2$  állapotok között. Ezt követően próbáltak olyan kölcsönhatási energiát [46-50] találni, mely használatával magyarázhatók az amorf szén tulajdonságai, de ezek sem voltak megfelelőek. Frauenheim [51] effektív egy-elektron potenciált használt a szimulációjában. Ez a közelítés volt az első, mely kimutatta, hogy az  $\text{sp}^2$  hibridizációjú szénatomok a-C:H-ban inkább láncokba (olefin) rendeződnek és nem gyűrűs (aromás) szerkezeteket alkotnak. Ezután számos modell [52-54] született még, amelyek az amorf szén vékonyrétegek tulajdonságainak egy részét képesek voltak értelmezni.

Az amorf szén rétegek szerkezetének a leírására mind a mai napig az ún. klasztermodell bizonyult a legeredményesebbnek, amely eredeti kidolgozását követően több módosításon ment keresztül [55]. E modell az amorf szén rétegben olyan atomi kötősszerkezetet tételez fel, amely képes a megfigyelt tulajdonságok többségét elfogadható módon értelmezni. A modell azon egyszerű elméletileg igazolható feltételre épül, hogy energetikailag kedvezőbb, ha az  $\text{sp}^2$  hibridizációjú szénatomok klasztert alkotnak. Az egy-elektronos Hückel-közelítés [36] alkalmazása megfelelőnek bizonyult a  $\pi$  kötési energiák

analízisére. Ez ugyanis a  $\pi$  kötéseknek elkülönülten kezeli a  $\sigma$  kötésektől és csak a legközelebbi szomszéd  $\pi$  kölcsönhatásokat veszi figyelembe. Ez a teória azon a megfigyelésen alapul, hogy a  $\sigma$  és a  $\pi$  állapotok különböző energiáknál találhatók, továbbá az  $sp^2$  hibridizációjú kötéseknek a  $\pi$  és a  $\sigma$  állapotok egymásra merőleges síkban fekszenek, tehát kölcsönhatásuk elenyésző [44, 56]. A  $\pi$  kötési energia akkor maximális, ha az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok konjugált kettős kötésekkel tartalmazó szerkezeteket hoznak létre különböző méretű olefin láncok és aromás gyűrűk formájában (2.2.3. ábra), melyek beágyazódnak az  $sp^3$  kötésű mátrixba. A középtávú rendeződést kialakító klaszterek kötési szerkezete és méreteloszlása döntően befolyásolja a vékonyrétegek makroszkopikus tulajdonságait.



2.2.3. ábra: Az  $sp^2$  kötésekkel tartalmazó klaszterek sematikus elrendeződése a-C:H vékonyrétegek esetén

Az atomi kötési szerkezet és a középtávú rendeződés vizsgálatára igen eredményesnek bizonyultak a Raman szórás mérések. A Raman szórás elsősorban az  $sp^2$  C-C kötések jelenlétének és középtávú rendeződésének a kimutatására alkalmas mérési eljárás. E módszer lényegét szeretném itt röviden ismertetni, mivel az általam vizsgált minták kötési szerkezeti tulajdonságainak jellemzésére én is a Raman szórás alkalmaztam.

## 2.2.2. Raman szórás amorf szén rétegeken

Raman szórásnak nevezzük azt a jelenséget, amikor monokromatikus fény szórása során nem csak a beeső fény ( $\omega_L$ ) frekvenciája jelenik meg a spektrumban (Rayleigh-szórásnak), hanem az  $\omega_L - \Omega$  és  $\omega_L + \Omega$  frekvenciák (Stokes és anti-Stokes Raman szórásnak) is, ahol  $\Omega$  az adott anyagra jellemző frekvenciaérték. A Raman szórás során a fény rugalmatlanul szóródik a közeg elemi gerjesztéseiben. Az elemi gerjesztés molekuláknál általában valamilyen forgási- vagy rezgési átmenetet jelent, míg kristályokban a többféle

lehetséges gerjesztés közül általában a rácsrezgések (fononok) vesznek részt a Raman szórásban. Raman szórás csak akkor lép fel, ha a fény és az anyag kölcsönhatása során megváltozik utóbbi polarizálhatósága. A Raman szórásra is érvényesek a megmaradási törvények:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_L \pm \hbar\Omega \quad (2.2.1.)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_L \pm \mathbf{q} \quad (2.2.2.)$$

Itt  $\mathbf{k}_L$  a beeső,  $\mathbf{k}_s$  a szórt foton,  $\mathbf{q}$  pedig a fonon hullámvektora.

Ha  $\omega_s < \omega_L$ , akkor a közegben egy elemi gerjesztés jön létre (*Stokes* folyamat), ellenkező esetben ( $\omega_s > \omega_L$ ) egy elemi gerjesztés megsemmisül (*anti-Stokes* folyamat). A fény kváziimpulzusa kicsi, ezért kristályoknál csak a Brillouin zóna közepén található fononok vesznek részt a szórásban. Amorf anyagoknál ez a kiválasztási szabály nem érvényesül, így elvben minden fonon részt vehet a Raman szórásban.

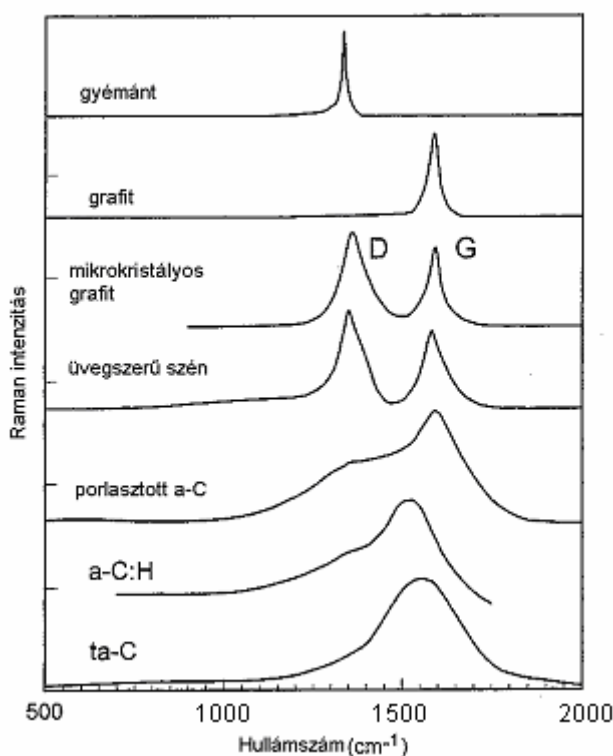
A Raman szórás háromlépcsős folyamat:

1. a  $\hbar\omega_L$  energiájú,  $\mathbf{k}_L$  hullámvektorral rendelkező beeső foton egy elektron-lyuk párt gerjeszt: az elektron  $i$  alapállapotból az  $a$  közbülső állapotba kerül;
2. az elektron rugalmatlanul szóródik egy  $\Omega$  frekvenciájú és  $\mathbf{q}$  hullámvektorral rendelkező fonont kibocsátva/elnyelve, az  $a$  állapotból  $b$  közbülső állapotba kerül;
2. az elektron-lyuk pár rekombinálódik,  $\hbar\omega_s$  energiájú,  $\mathbf{k}_s$  hullámvektorral rendelkező szórt fotont kisugározva.

Rezonáns Raman szórásról akkor beszélünk, ha a gerjesztő fény energiája közelítőleg egybeesik az anyag elektronátmeneteinek valamelyikével. Ekkor a közegre jellemző gerjesztett állapotok vesznek részt a szórásban, így a minta elektronállapotai is vizsgálhatók.

A 2.2.4. ábrán különböző amorf szén szerkezetek valamint összehasonlítás céljából a mikrokristályos, továbbá a kristályos grafit és gyémánt Raman szórási spektrumai láthatók. Az amorf szenek Raman spektrumában az 1000 és 1800  $\text{cm}^{-1}$  tartományban figyelhető meg szórás. A mikrokristályos grafitra jellemző két karakterisztikus szórási csúcs, a D és G csúcs alapján értelmezik az amorf szén szerkezetek Raman szórását is. A D csúcs 1300-1400  $\text{cm}^{-1}$ , a G csúcs pedig 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámoknál ad maximumot az amorf réteg szerkezetétől függően. A D-sáv az  $\text{sp}^2$  gyűrűk lélegző módusaival, a G-sáv pedig az  $\text{sp}^2$  szénatomok (gyűrűk és láncok) nyújtási rezgéseivel hozható kapcsolatba az általánosan elfogadott koncepció szerint. Széleskörűen használt paraméterek a minták jellemzésére a G sáv pozíciója és félértékszélessége, továbbá a két sáv integrális intenzitásának aránya ( $I_D/I_G$ ) [57, 58]. A két sáv maximumának helye, félértékszélessége és relatív intenzitásuk erősen függ a minták

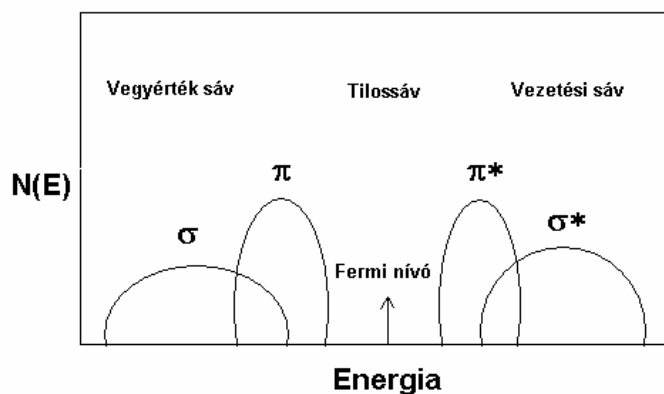
leválasztási körülményeitől. A Raman spektrumok változását széles leválasztási feszültség tartományban vizsgálták [59, 60] és azt találták, hogy a leválasztási feszültség növelésével a G-sáv a nagyobb hullámszámok felé tolódik ( $1520\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1580\text{ cm}^{-1}$ ) és a félértékszélessége felére csökken, ami a rendezetlenség csökkenésére utal. Továbbá az  $I_D/I_G$  arányszám növekedését tapasztalták, ami a klaszterméret növekedésével van összefüggésben. A Raman spektrum szétbontása D és G sávokra széleskörűen alkalmazott a rétegek jellemzésére, azonban számos kísérlet azt mutatja, hogy az illesztett görbe nem fedi pontosan a mért görbe vonalát. Ez arra utal, hogy további összetevő sávok figyelembevétele szükséges. Ezek hozzárendelése az adott szerkezeti egységekhez vitatott kérdés az irodalomban. Az amorf szén vékonyrétegek Raman szórásának a gerjesztő hullámhossztól való függésének vizsgálata jelentősen segítette az amorf szén vékonyrétegek összetett Raman szórási spektrumának a megértését. Az ultraibolya fénnel végzett mérések lehetővé teszik az  $sp^3$  C-C rezgésekhez kapcsolódó rezonáns Raman szórás vizsgálatát [61], míg a látható és infravörös tesztelő hullámhosszal a különböző méretű  $sp^2$  kötésű klaszterek vizsgálata válik lehetővé [60, 62]. Mindez hozzájárul az amorf szén rétegek széles Raman szórási spektrumának sokkal megalapozottabb szétbontásához és az egyes sávok szerkezeti hozzárendeléséhez.



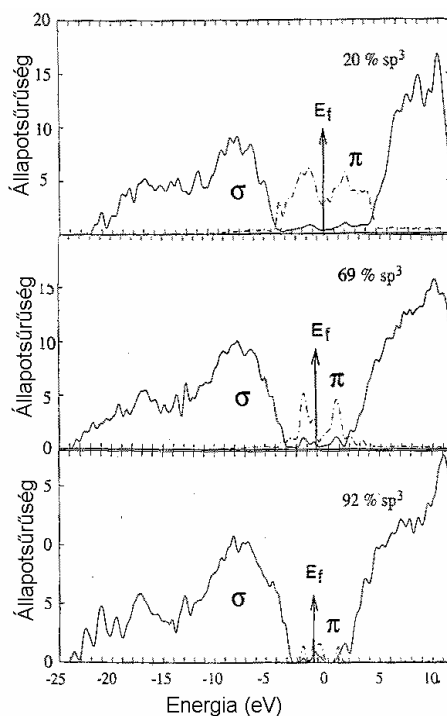
2.2.4.ábra: Kristályos és amorf szénmódosulatok Raman spektrumai [41]

## 2. 3. Amorf szén vékonyrétegek elektronszerkezete

Mind az  $sp^3$ , mind pedig az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok rendelkeznek  $\sigma$  kötésekkel, ezek kötő-, illetve lazító állapotai betöltött vegyérték ( $\sigma$ ) és üres vezetési ( $\sigma^*$ ) sávot hoznak létre, közöttük 5-6 eV tiltott sávval. A  $\pi$  kötések gyengébbek ( $\sigma$  kötés esetén a szétszakításhoz 6,33 eV-ra van szükség, míg  $\pi$  kötés esetén már 3,98 eV elegendő), így az ezekből származó kötő-, illetve lazító állapotok energiái a Fermi-nívóhoz közelebb helyezkednek el. Ebből következik, hogy a  $\pi$  állapotok által létrehozott betöltött vegyérték ( $\pi$ ) és üres vezetési ( $\pi^*$ ) sávok a  $\sigma$  és  $\sigma^*$  állapotok között helyezkednek el (2.3.1. ábra).



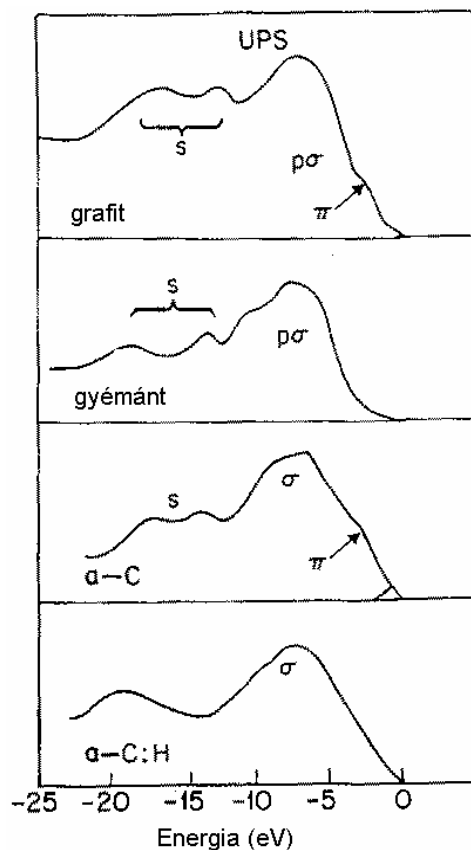
2.3.1. ábra: A  $\sigma$  és  $\pi$  állapotok energia szerinti eloszlásának sematikus diagramja amorf szén esetén. ( $N(E)$  az állapotsűrűség,  $\sigma$  és  $\pi$  a kötő állapotok,  $\sigma^*$  és  $\pi^*$  a lazító állapotok)



2.3.2. ábra: Számított állapotsűrűségi spektrumok 20, 69 és 92 %  $sp^3$  hibridizációjú szénatomot tartalmazó amorf szénre [63]

Az 2.3.2. ábrán három elméletileg számolt állapotossűrűségi spektrum látható három különböző  $sp^3$  tartalmú amorf szén esetén. Látható, hogy a  $\sigma$  és  $\sigma^*$  állapotok között viszonylag nagy energiakülönbség van, míg a  $\pi$  és  $\pi^*$  állapotok a Fermi-nívóhoz közelebb helyezkednek el. Ez a kalkuláció egész jó egyezést mutat a kísérletekkel.

A 2.3.3. ábrán UV fotoemissziós spektrum (UPS) látható, mely kísérletileg igazolja a feltételezett sávszerkezetet és a  $\sigma$ , illetve  $\pi$  állapotok elhelyezkedését különböző szén szerkezetek esetén.

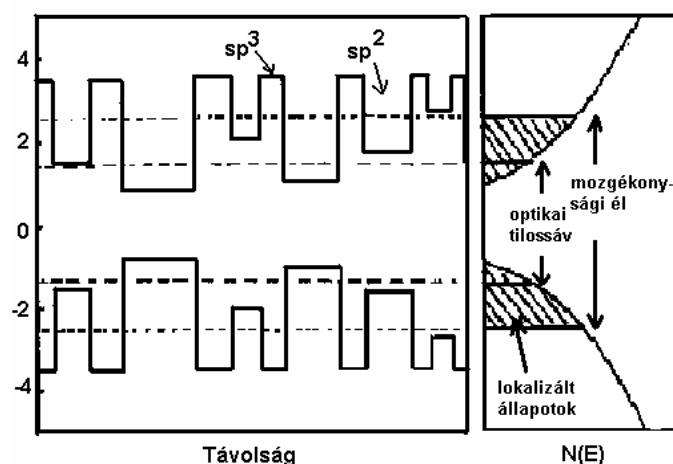


2.3.3. ábra: Fotoemissziós spektrum különböző szén szerkezetek esetén [64].

A  $\sigma$  és  $\pi$  kötések nagyon különbözően viselkednek és első rendben lokális szimmetria okokból elszeparáltak. A  $\sigma$  kötések erősen lokalizáltak és ezek határozzák meg a kötészálázat rövidtávú rendezettségét, azaz a kötések hosszát, illetve szögét, de nincsenek befolyással a hosszútávú rendezettségre. A  $\pi$  kötések viselkedése sokkal összetettebb. Kialakíthatnak lokalizált kétcentrumú kötések, mint etilén esetén, és többcentrumú vagy rezonáns kötések, mint benzolban és grafitban. Az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok  $\pi$  elektronállapotai, illetve ezek energia szerinti eloszlása határozza meg a tiltott sáv szélességét, ami nagyon függ az  $sp^2$  hibridizációjú szenek középtávú rendeződésétől. Az  $sp^2$  hibridizációjú szenek különböző méretű klasztereket alkotnak. Ezek jól szervezett grafitos és poliaromás egységek,

vagy olefin láncok lehetnek. Gyűrűs rendeződés esetén a klaszterben levő gyűrűk számával ( $M$ ) fordítottan arányos lokális tilossáv alakul ki ( $E_g \approx 6 \cdot M^{-1/2}$ ). Kis méretű klaszterekben a  $\pi$ - $\pi^*$  felhasadás nagy, ezért e vékonyrétegekben nagy az optikai tilossáv szélessége, míg a klaszterméret növekedésével a  $\pi$ - $\pi^*$  felhasadás csökken és vele az optikai tilossáv szélessége is [41]. A klaszterek méreteloszlása a  $\pi$  és  $\pi^*$  energianívók széles eloszlását eredményezheti és így széles sávnyúlvány állapotokat, amelyek a kiterjedt állapotokhoz csatlakozó erősen, vagy kevésbé erősen lokalizált nívókból állnak (2.3.4. ábra). Ezzel függ össze például a lumineszcencia spektrum nagy félértékszélessége. Az  $sp^3$  hibridizációjú mátrix térhálósodása pedig döntő befolyással van a réteg mechanikai tulajdonságaira.

Egy amorf anyagban, hasonlóan a kristályosokhoz, az elektronállapotok lehetnek kiterjedtek és lokalizáltak. Ezek vizsgálatához fontos beszélnünk a mozgékony-sági élről, amely azt az energiaértéket jelenti, mely elválasztja a kiterjedt állapotokat a lokalizáltaktól. Egy adott sávon belül tekintve az állapotokat, ha a rendezetlenség nagy, akkor az egész sáv lokalizált, viszont, ha kevésbé rendezetlen a szerkezet, akkor a sávszéli állapotok lokalizáltak és a sáv közepe tartalmazza azokat az állapotokat, ahol az elektronok szabadon elmozdulhatnak, azaz a kiterjedt állapotokat [65, 66]. Amorf szén esetén az optikai tiltott sáv szélessége és a mozgékony-sági tiltott sáv nem esik egybe, így az optikai tiltott sávnál nagyobb energiáknál is vannak még lokalizált állapotok (2.3.4. ábra).



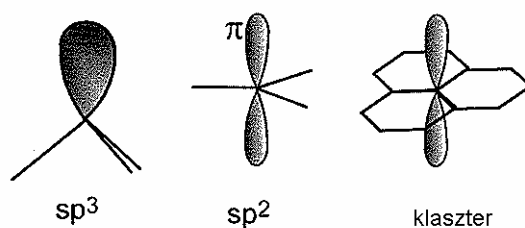
2.3.4. ábra: Potenciálfluktuáció a sávhatár közelében és sematikus állapotsűrűségi diagram amorf szénre [67]

A 2.3.4. ábrán levő sematikus sávképen a mozgékony-sági él alatti, illetve fölötti állapotok alkotják a sávnyúlványt, itt találhatók a kvázilokalizált állapotok vagy sávnyúlvány állapotok, amelyek tulajdonképpen a különböző méretű klaszterek  $\pi$  elektronállapotai. A sávnyúlvány állapotok tehát  $\pi$  elektronállapotok. A sávnyúlvány mérete függ a lokális tilossáv



szélességektől, vagyis a klaszterek méretétől és elhelyezkedésétől. A 2.3.4. ábra bal oldalán jól látható, hogy a sávszélek távolsága nem egyenletes, vagyis a sávszélek fluktuálnak. Ez a fluktuáció nagy hatással van az optikai átmenetekre. Két típusa létezik, attól függően, hogy a sávszélek szimmetrikusan vagy aszimmetrikusan helyezkednek el. Amorf félvezetőkben a töltött hibahelyek és ionizált szennyezők jelenléte miatt a fluktuáció gyakran aszimmetrikus, azonban az a-C:H rétegekben a klaszterek erős szimmetrikus fluktuációt hoznak létre. A  $\sigma$  ill.  $\sigma^*$  állapotok között nagyobb az energiaszeparáció, mint a  $\pi$  ill.  $\pi^*$  állapotok között. Utóbbiaknál az energiaszeparációt az adott klaszter mérete határozza meg. A  $\sigma$ - $\sigma^*$  energia létrehoz egy ún. potenciálkorlátot minden egyes klaszter és szomszédja között, ami gátolja a  $\pi$  elektronok mozgását, így azok térbelileg lokalizálódnak az adott klaszterben. A lokalizált (L) és kiterjedt (K) állapotok között négyféle optikai átmenet lehetséges, azaz  $K \rightarrow K$ ,  $K \rightarrow L$ ,  $L \rightarrow K$ ,  $L \rightarrow L$  átmenetek. Amorf félvezetők esetén a  $L \rightarrow L$  átmenetek elhanyagolhatók, de a-C:H esetén ezek megengedett átmenetek és létrejönnek egyazon klaszteren belül levő kiinduló és végállapot között.

Fontos beszélnünk még a hibahelyekről, amelyek a sávnyúlvány állapotokhoz hasonlóan lokalizált elektronállapotokat eredményeznek. A hibahelyeknek megfelelő elektronállapotok általában a tilossáv közepén helyezkednek el. Hibahelyek akkor keletkeznek, ha valamilyen oknál fogva a kötési konfiguráció eltér a környezetétől. Míg a-Si:H-ban a hibahelyek állapotai és a sávnyúlvány állapotok eltérő energiáknál helyezkednek el, addig a-C:H-ban nem különülnek el egymástól élesen. A leggyakoribb hibahely a szakadt kötés. A 2.3.5. ábrán három jellegzetes hibahely konfiguráció látható. A csak  $sp^3$  kötésű (a - izolált  $sp^3$  szakadt kötés) és az  $sp^2$ -t is tartalmazó (b – eggyel több  $sp^2$  állapotot tartalmazó klaszter, c –  $\pi$  kötés jelenléte egy kis klaszterben) hálózatban található hibahelyek egyaránt adnak állapotot a Fermi-nívóhoz közel [36, 68]. Elektron spin rezonancia (ESR) mérésekkel a hibák párosítatlan elektronjai segítségével meghatározhatjuk a hibahelyek kötési konfigurációját és geometriáját.



2.3.5. ábra: Három lehetséges hibahely-konfiguráció sematikus ábrázolása a-C:H-ban, illetve ta-C-ben

## 2.4. Amorf szén vékonyrétegek optikai tulajdonságai

Az a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciája a szerkezetet alkotó  $sp^2$  hibridizációjú kötések  $\pi$  elektronállapotaival van szoros kapcsolatban, így a fénykibocsátási folyamat megértéséhez fontos ismernünk azokat az optikai átmeneteket, amelyek a  $\pi$  elektronállapotokhoz kapcsolódnak. Ezek az elektronállapotok a mozgékonyági élhez csatlakozó sávnnyúlványokat alkotják, következésképpen az abszorpciós él fotonenergia tartományában gerjeszthető optikai átmenetek vezetnek fény kibocsátásához ezekben a vékonyrétegekben. Az a-C:H széles skálán hangolható optikai tulajdonságait itt nem mutatom be részletesen, hanem elsősorban az abszorpciós éllel és a tilossáv szélességgel foglalkozom. Szilárd anyagok optikai tulajdonságai konvencionálisan a komplex törésmutatóval ( $N(E)$ ), vagy a komplex dielektromos állandóval ( $\epsilon(E)$ ) írhatók le

$$N(E) = n(E) + i k(E) \quad (2.4.1.)$$

$$\epsilon(E) = \epsilon_1(E) + i \epsilon_2(E) \quad (2.4.2.)$$

,ahol  $n(E)$  a törésmutató valós,  $k(E)$  a képzetes része,  $\epsilon_1(E)$  a dielektromos függvény valós,  $\epsilon_2(E)$  a képzetes része.

A dielektromos függvények, vagy a komplex törésmutató kísérleti meghatározására különböző módszerek ismeretesek, így pl. a transzmissziós és reflexiós spektroszkópia vagy a polarizált fény reflexióján alapuló spektrál ellipszometria. Amorf anyagoknál az  $\epsilon_2(\hbar\omega)$  komplex dielektromos állandó a következő összefüggéssel adható meg:

$$\epsilon_2 = 2 \left( \frac{2\pi e}{m\omega} \right)^2 a^3 P_{cv}^2 \int_0^{\hbar\omega} dE g_v(-E) g_c(\hbar\omega - E) \quad (2.4.3.)$$

, ahol  $P$  a dipólusmomentum operátor,  $a$  az atomok közötti távolság,  $g_v$  a vegyérték sáv és  $g_c$  a vezetési sáv állapotsűrűsége. A hosszútávú transzlációs szimmetria hiánya miatt az optikai átmenetek során csak az energia marad meg és az optikai abszorpció arányos a kiinduló (vegyérték) és végső (vezetési) elektronállapotok sűrűségének konvolúciójával.

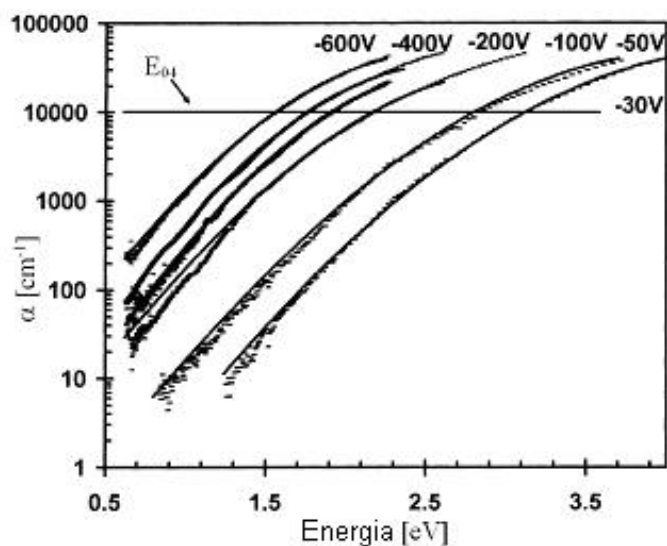
Ha csak a sávhatárok közelében érdekes az optikai elnyelés, akkor gyakran az  $\alpha(\lambda)$  abszorpciós spektrumot használják a minta jellemzésére. Az  $\alpha(\lambda)$  a  $k(\lambda)$  abszorpciómutatóval a következő összefüggésben áll:

$$\alpha(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{4\pi\lambda} \quad (2.4.4.)$$

Az optikai abszorpciós spektrum ( $\alpha(\lambda)$ ) az abszorpciós él tartományában hasznos információkat adhat a sávszélek és a sávnnyúlvány állapotsűrűségéről. Az abszorpciós él helyzete és alakja ugyanis visszatükrözi a minta mikrostruktúráját. Nevezetesen, a klaszter-

modellhez kapcsolódva, a tilossáv nagysága és az abszorpció él meredeksége közvetlenül összefügg a klaszterek méretével (átlagos nagyság, legnagyobb méret, méreteloszlás, stb.).

Amorf félvezetőnél az optikai abszorpció él három részre tagolódik. Az  $\alpha = 10^4$  1/cm feletti, nagy energiás régió felel meg a kiterjedt állapotok közti sáv-sáv átmeneteknek és ez a rész követi a Tauc-törvényt [66]. Ez alatt van az ún. Urbach-nyúlvány, amelyen belül az abszorpció gyorsan, gyakran exponenciálisan, csökken. Ez a tartomány felel meg azoknak az átmeneteknek, melyek a lokalizált sávnyúlvány állapotok és a sávban levő állapotok között jönnek létre. Az exponenciális függés az állapotsűrűség eloszlásából következik és ez a csökkenés reprezentálja a sávnyúlványok határának meredekségét. Végül pedig gyakran előfordul egy harmadik rész, mely a sávban mélyen fekvő hibahelyek állapotai közötti átmenetekkel van kapcsolatban [66]. Az a-C:H abszorpció él azonban nem követi ezt a viselkedést éppen a  $\pi$  elektronállapotokkal összefüggő kiterjedt sávnyúlványok miatt, amelyek inkább a sáv-sáv átmenet jellegzetességeit mutatják. Néhány a-C:H vékonyréteg abszorpció spektrumát mutatja a 2.4.1. ábra, ahol jól látható az abszorpció energetikai helyzetének változása az előállítási paraméterekkel, utóbbiak ugyanis alapvetően meghatározzák a minta  $sp^2$  kötőhelyeinek mennyiségét, kötőszerkezetét, valamint térbeli elrendeződését.



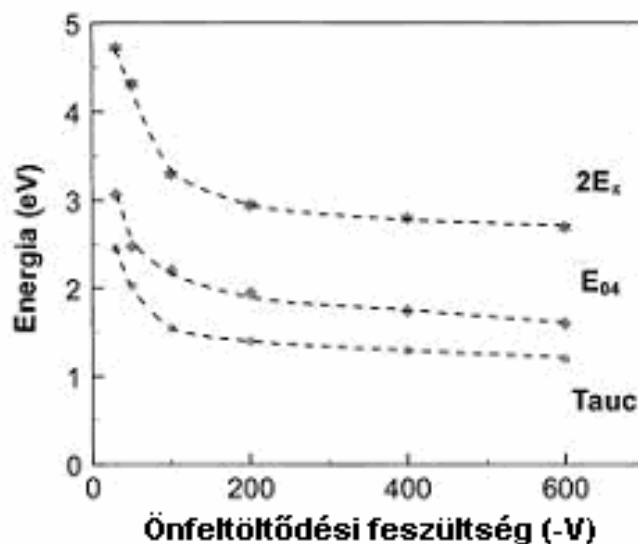
2.4.1. ábra: Különböző önfeltöltődési feszültségek mellett készült a-C:H vékonyrétegek abszorpció spektrumai

A lumineszcencia gerjesztéseknél fontos még tudnunk, hogy mekkora a minták optikai tiltott sáv szélessége. Amorf anyagoknál, ahol nem élesek a sávhatárok, az  $E_{04}$  optikai tiltott sáv szélességet szokták használni, amely a  $10^4$  1/cm abszorpció koefficienshez tartozó

fotonenergia érték. Gyakran használják a  $T_{auc}$  féle optikai tilossáv értéket is, ha az abszorpciós él alakja leírható a Tauc formulával. Tauc ismerte fel először, hogy számos amorf anyagnál az optikai abszorpció az abszorpciós él tartományában a következő összefüggéssel írható le [66]:

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{Tauc}), \quad (2.4.5.)$$

ahol  $\alpha$  az abszorpciós koefficiens,  $h\nu$  a fotonenergia,  $B$  egy állandó és  $E_{Tauc}$  az optikai tilossáv szélessége. Ez a kifejezés megadja  $\alpha$ -nak az energiafüggését abban az esetben, ha a vezetési és a vegyérték sáv parabolikus jellegű. A formulának megfelelően ábrázolva az abszorpciós koefficiens a fotonenergia függvényében meghatározható  $E_{Tauc}$ . Ez a formula amorf szén vékonyrétegeknél csak egy szűk fotonenergia tartományban írja le az abszorpciós élt, az így számolt tiltott sáv minden esetben kisebb  $E_{04}$ -nél ( $E_{Tauc} < E_{04}$ ). Létezik egy harmadik módszer is a tilossáv szélességének meghatározására. Amorf szén vékonyrétegeknél még a  $2E_\pi$  tilossávot is szokták használni, amelyet a  $\pi$  és  $\pi^*$  sávokat illesztő Gauss görbék segítségével definiálnak [69]. A 2.4.2. ábra a tilossáv szélesség változását mutatja az önfeltöltődési feszültség függvényében. A tilossáv csökken a leválasztási feszültség növekedésével annak megfelelően, hogy nő a minták  $sp^2$  kötésű széntartalma, ami nagyobb méretű  $sp^2$  klaszterek kialakulását és így kisebb  $\pi - \pi^*$  energiaszeparációt eredményez.



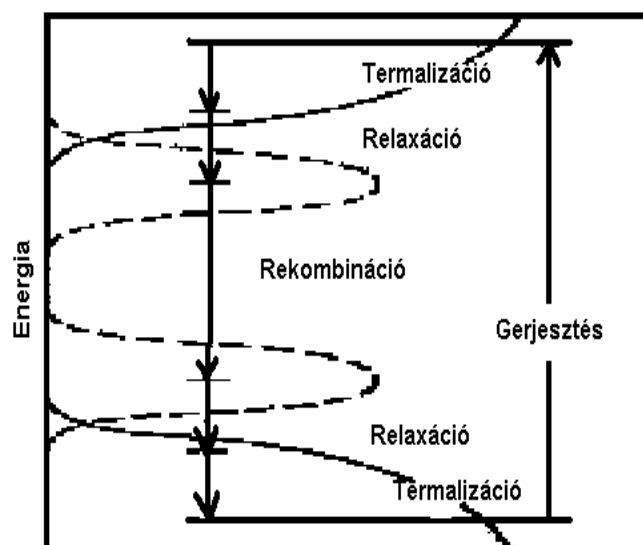
2.4.2. ábra: A különböző definíciók alapján meghatározott tilossáv szélesség értékek változása az önfeltöltődési feszültséggel

## 2.5. Hidrogénezett amorf szén vékonyrétegek lumineszcencia tulajdonságai

A dolgozatomban ismertetésre kerülő új tudományos eredmények a különböző technológiákkal és paraméterek mellett előállított amorf szén vékonyrétegek, valamint nanoklaszter szemcsék fotolumineszcenciájára vonatkoznak, ezért az a-C:H lumineszcenciájára vonatkozó korábbi eredményeket kissé részletesebben tárgyalom ebben a fejezetben.

Fotolumineszcencia esetén az anyag elektromágneses sugárzást bocsát ki az optikai hullámhossztartományban gerjesztő fény hatására. Ez a jelenség a fotogerjesztett töltéshordozók sugárzó rekombinációjának az eredménye, amikor azok a gerjesztett állapotból az alapállapotba mennek át, miközben fotont bocsátanak ki. Az emisszió spektrális eloszlása jellemző az anyagra. A gerjesztett töltéshordozók nemsugárzóan is rekombinálódhatnak, amikor a többletenergiát fononok kibocsátása révén disszipálják. Amorf félvezetőkben a sávnyúlvány részben lokalizált állapotai és a tilossávban levő lokalizált állapotok egyaránt részt vesznek a fotogerjesztett töltéshordozók rekombinációjában, így ezeken keresztül sugárzó és nemsugárzó átmenetek egyaránt végbemennek.

A 2.5.1. ábrán egy amorf félvezető sematikus állapotsűrűségi diagramját mutatom be, ahol feltüntettem a lumineszcenciához kapcsolódó folyamatokat, tehát a gerjesztést, a sugárzó rekombinációt és a többletenergia elvesztését eredményező termalizációs folyamatot. Megfelelő nagyságú fotonenergiával elektronokat gerjeszthetünk fel a vegyértéksávból a vezetési sávba. A fotogerjesztett elektron-lyuk párok gyorsan ( $10^{-13}$  s alatt) termalizálódnak fononok kibocsátásával és befogódnak a sávnyúlvány valamelyik lokalizált állapotában, vagy további relaxáció után csapdázódnak. Ezt követően az elektron-lyuk párok vagy foton kibocsátással, tehát sugárzó rekombinációval, vagy pedig nemsugárzó átmenettel kerülnek alapállapotba. A fotogerjesztés és a termalizáció amorf félvezetőknél nem csak a kiterjedt állapotokon keresztül lehetséges, hanem a sávnyúlvány állapotok részvételével is. A fénykibocsátás és a relaxáció valamelyik részben lokalizált sávnyúlvány állapot vagy erősebben lokalizált tilossávbeli állapot részvételével megy végbe. A fotolumineszcencia érzékeny és jól hangolható vizsgálati módszer a sávhatárokhoz közeli állapotok, valamint a tiltott sávban levő lokalizált állapotok tanulmányozására.



2.5.1. ábra: Állapotsűrűségi diagram amorf félvezetők esetén a gerjesztés, a sugárzó és nemsugárzó átmenetek bemutatására

A következő alpontokban bemutatásra kerülő fotolumineszcencia jellemzőket döntően metán plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegeken mérték. Kevés eredmény ismert acetilén plazmából készült vékonyrétegekre. A benzol plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegeket a mi kutatócsoportunk kezdte vizsgálni.

### 2.5.1. A fotolumineszcencia spektrális eloszlása és annak függése a réteg előállításának paramétereitől és a gerjesztő energiától

A lumineszcencia spektrum megmutatja a kibocsátott fény intenzitásának hullámhossz szerinti eloszlását. Az első vizsgálatok alapján azt tapasztalták, hogy a többi amorf félvezetőhöz hasonlóan, az a-C:H filmek is széles, szerkezet nélküli emissziós sávval rendelkeznek a látható fotonenergia tartományban [69]. A különböző laboratóriumok eredményei alapján a lumineszcencia spektrum maximumának helye 1,9 eV és 2,4 eV között változik, félértékszélessége  $\sim 0,7$  eV [70]. A maximumhelynek közel 0,3 eV-os szórása főként azzal kapcsolatos, hogy az egyes laboratóriumok különböző kiindulási gázokat és előállítási eljárásokat használtak. Későbbi kutatási eredmények rámutattak arra, hogy az a-C:H széles lumineszcencia spektruma nem csak egy sávból áll. Három lumineszcencia sávot találtak 2,28 eV, 2,65 eV és 2,95 eV energiáknál [71, 72, 73], melyek maximumai és relatív intenzitásai függenek az előállítás paramétereitől [73, 74]. Azt találták, hogy a leválasztáshoz

használt plazmába bevitt RF teljesítmény növelésével a metán plazmából előállított rétegeken mért lumineszcencia spektrum maximuma eltolódik a kisebb energiák felé [74].

Érdekes a lumineszcencia spektrum alakjának változása a gerjesztő fotonenergiával. A gerjesztő energiát a tilossávnál nagyobb értékekre növelve a lumineszcencia sáv kiszélesedik, és maximuma eltolódik a nagyobb energiák felé annak következtében, hogy a lumineszcencia sáv nagy energiájú oldalán megnő az emissziós intenzitás [75, 76]. Az intenzitás megnövekedése mellett a lumineszcencia spektrum strukturálttá válik. Az új emissziós sávok, amelyek még az ultraibolya tartományban is megfigyelhetők [72, 77], egymással átlapolva eredményezik a spektrum szerkezetét. E sávok energetikai helyzete és intenzitása függ a minta előállítási paramétereitől és a kiindulási gáztól.

Az a-C:H fotolumineszcencia sávja valójában inhomogén kiszélesedést mutat és ezzel függ össze a spektrum alakjának változása is a nagy energiájú oldalon, amikor növeljük a gerjesztő fotonok energiáját [78]. Az emissziós sávba eső fotonenergiákkal történő gerjesztéskor a lumineszcencia sáv deformálódik. Változik a félértékszélessége és maximumának a helye. Ebből arra lehet következtetni, hogy az a-C:H széles lumineszcencia sávja egymástól független centrumok homogén módon kiszélesedett emissziójából tevődik össze. Ezzel a következtetéssel összhangban vannak, pontosabban ezt támasztják alá azok a kísérleti eredmények, amelyek a lumineszcencia spektrum alakjára vonatkoznak nagy gerjesztő energiáknál.

### 2.5.2. A fotolumineszcencia gerjesztési spektruma

A gerjesztési spektrum a lumineszcencia intenzitásának változása a gerjesztő fotonenergia függvényében. Arról tájékoztat, hogy milyen optikai átmenetek gerjesztenek hatékonyan lumineszcenciát. Az a-C:H vékonyrétegek lumineszcenciájának gerjesztési spektrumát vizsgálva kiderült, hogy e vékonyrétegek nagyon széles energiatartományban emittálnak fényt, az optikai tilossávnál jóval nagyobb fotonenergiák is még hatékonyan gerjesztenek lumineszcenciát [76]. A lumineszcencia gerjesztési spektruma a kis energiáknál gyakorlatilag követi a minta abszorpcióját, hasonlóan más amorf anyagokhoz. A nagy energiájú oldalon azonban lényeges az eltérés, ugyanis más amorf vékonyrétegeknél a lumineszcencia határfoka jelentősen csökken, ha a gerjesztő fotonok energiája nagyobb lesz a tilossávnál. Amorf szén esetében viszont a lumineszcencia intenzitás alig változik  $\hbar\omega > E_g^{\text{opt}}$  gerjesztő energiáknál. Ebből arra lehet következtetni, hogy a mozgékonyági tilossáv szélesség nagyobb az optikai tilossáv szélességénél. Ezen spektrumok részletes analízise azt

mutatta, hogy a lumineszcencia intenzitás csak akkor kezd erősen csökkenni, amikor a gerjesztő fotonok energiája megegyezik a gyémánt tilossáv szélességével. Ebből arra lehet következtetni, hogy lumineszcencia szempontjából a  $\pi$  kötéseknek megfelelő optikai átmenetek effektívek a, míg az  $sp^3$  kötések optikai gerjesztése nem hatékony [79].

### 2.5.3. A fotolumineszcencia polarizációja és a lecsengési kinetika

A lumineszcencia tulajdonságait lineárisan poláros fénnel történő gerjesztéssel vizsgálva a lumineszcencia anizotrópiáját figyelték meg, vagyis a lumineszcencia spektrumok eltértek a gerjesztő fény polarizációs síkjával párhuzamos, valamint arra merőleges síkban [80]. A lumineszcencia centrum elektromos dipóllal való modellezése lehetővé teszi a polarizáció fokának meghatározását. A lumineszcencia polarizációfok az elméletileg várható maximális értékkel egyezik meg az emissziós sáv nagy energiájú oldalán és függ az emissziós energiától, azaz a kis energiák irányába haladva csökken ( $40\% \rightarrow 7\%$ ) [80, 75]. A polarizációfok időbeli lecsengésének vizsgálata pedig egy karakterisztikus élettartam meghatározására vezetett [81].

A lumineszcencia polarizációjának vizsgálata fontos eredményeket szolgáltat a tekintetben, hogy igazoljuk a fotogerjesztett töltéshordozók lokalizációját, továbbá a lokalizáció mértékének változását a gerjesztő és emissziós energiával. A lumineszcencia polarizációjának emissziós energiától való függése azt sugallja, hogy a fotogerjesztett elektron-lyuk párok rekombinációjakor legalább kétféle nemsugárzó folyamat lehetséges. A lumineszcencia spektrum kis energiájú oldalán levő kis fokú polarizáció arra enged következtetni, hogy a fotogerjesztett párok többlet energiájuk nemsugárzó disszipációja során delokalizálódnak, ami a polarizációfok csökkenéséhez, illetve elvesztéséhez vezet. Tehát ez az ún. polarizációs memória határozott bizonyítéka annak, hogy a rekombinálódó töltéshordozók lokalizáltak, ellenkező esetben ugyanis a polarizáció nem maradna meg.

A lecsengési kinetika megmutatja a lumineszcencia intenzitásának lecsengését impulzusgerjesztést követően. Amorf szén esetén a lecsengés exponenciális. A lumineszcencia kinetikájának vizsgálata során először egy gyors ( $< 50$  ns) és egy lassú lecsengési komponenst figyelték meg [70]. Azt tapasztalták, hogy nagyobb emissziós energiánál gyorsabb a lecsengés, de részletes analízissel nem foglalkoztak. Későbbi mérések azt mutatták, hogy a lumineszcencia lecsengése impulzusgerjesztést követően 1 ns-nál rövidebb idő alatt következik be [82]. Későbbi lumineszcencia élettartamra vonatkozó vizsgálatok  $10^{-9}$  s-nál kisebb, 50-200 ps értéket adtak [82, 83]. Az exponenciális lecsengés



arra utal, hogy monomolekuláris a kinetika, amit az emisszió intenzitásának a gerjesztő intenzitástól való lineáris függése is alátámaszt. Monomolekulárisnak nevezzük a lecsengési kinetikát akkor, ha impulzusgerjesztést követően a lumineszcencia intenzitás időben exponenciálisan cseng le, így a folyamat egyetlen élettartammal jellemezhető. Monomolekuláris lesz a kinetika, ha pl. a rekombináció sebessége csak a lumineszcencia centrumok koncentrációjától függ, de monomolekuláris lesz akkor is, ha a rekombináció sebessége az öncsapdázott exciton koncentrációjától függ, mint a-C:H esetén. A nagyon rövid élettartam arra utal, hogy nemsugárzó átmenetek dominálják a lecsengést. Mindezen eredmények az elektron-lyuk pár erős lokalizációját igazolják, lényegében az eredeti elektron-lyuk pár rekombinálódik sugárzóan.

#### **2.5.4. A lumineszcencia intenzitásának változása a tilossáv szélességgel és a hibahely koncentrációval**

Számos esetben próbálkoztak, hogy összefüggést állapítsanak meg a lumineszcencia intenzitás, a lumineszcencia sáv maximum helye és az a-C:H minták tilossáv szélessége között. A legtöbb kísérleti eredmény csupán tendenciákat mutat [84]. Az azonban egyértelmű, hogy ha csökken az a-C:H minták tilossáv szélessége, akkor a lumineszcencia intenzitása is gyorsan lecseng. Érthető okokból, hiszen megnő a nemsugárzó átmenetek valószínűsége. A nagy tilossávú (~ 4,5 eV) minták intenzíven emittálnak, azonban a tilossáv 3 eV-nyi csökkenése közel 5 nagyságrendi csökkenést eredményez a lumineszcencia intenzitásában [84]. A lumineszcencia sáv maximumának helye inkább egy átlag körül szór, ahelyett, hogy egyértelműen változna a tilossávval. Ezt azzal magyarázzák, hogy a lumineszcencia centrumok energia szerinti eloszlása a különböző méretű klaszterek lokális tilossáv szélességével függ össze [85]. A lumineszcencia intenzitása nem változik párhuzamosan a hibacentrumok koncentrációjának növekedésével [86], eltérően az amorf szilíciumnál tapasztaltaktól, csak közvetett kapcsolatra találtak bizonyítékot. Megfigyelték, hogy csak bizonyos centrumok jelenléte esetén csökkent a lumineszcencia intenzitás. A lumineszcencia intenzitás csökken a  $\pi$  elektronállapot sűrűség növekedésével [87]. Az intenzitás csökkenésére magyarázatot a klaszterméret növekedése adhat, ez ugyanis növeli az elektronok delokalizációját.

### 2.5.5. A lumineszcencia mechanizmusa

Az a-C:H vékonyrétegekben tapasztalható lumineszcencia mechanizmusának felderítésére számos kísérletet végeztek és a kapott eredmények komplex analízise egy elfogadható mechanizmus kidolgozását eredményezte. A vizsgálati eredmények mind azt mutatják, hogy az amorf szén lumineszcenciájának számos tulajdonsága eltér más amorf félvezetőkben tapasztalt jellemzőktől. Így pl. a lumineszcencia intenzitása gyengén változik a hőmérséklettel, és nem mutat Arrhenius-típusú viselkedést. Hűtés során sem történik jelentős változás, 80 K-ig lehűtve is csak 5 %-ot növekszik az intenzitás [70, 88]. Az elektromos tér hatása a lumineszcencia intenzitására  $10^6$  V/cm térerősségig nem figyelhető meg [70], mely összefügg a rekombinálódó részecskék kis mozgékonyásával. A lumineszcencia gerjesztési spektruma a kis energiájú oldalon követi a minta abszorpcióját, azonban a nagy energiájú oldalon nem cseng le olyan gyorsan. A lumineszcencia spektrumok eltérnek a gerjesztő fény polarizációs síkjával párhuzamos, valamint arra merőleges síkban és a lumineszcencia polarizációja függ az emissziós energiától. A lumineszcencia intenzitás pedig lecseng az állapotsűrűség növekedésével.

Az a-C:H fotolumineszcenciájának ezen tulajdonságai a fotogenerált elektron-lyuk pár erős lokalizációjára utalnak. A legtöbb kísérleti eredményt egy olyan rekombinációs mechanizmussal lehet magyarázni, mely térbelileg lokalizált excitonszerű elektron-lyuk párok fotogenerálását tételezi fel [86, 89]. Magának a lumineszcencia effektusnak a szerkezeti háttere pedig az  $sp^2$  kötésű szénatomok lokalizált  $\pi$  elektronállapotainak gerjesztésével függ össze, ezek az elektronállapotok ugyanis a sávhatár potenciálfluktuációi miatt lokalizálódtak.

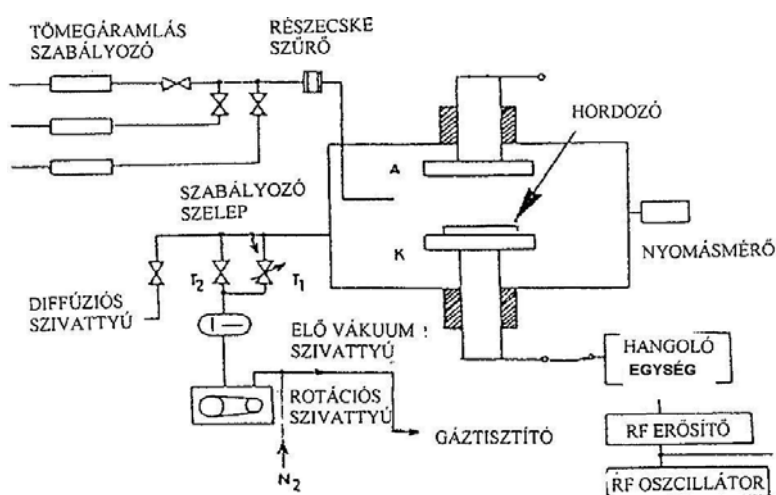
Az előzőekben leírt eredmények azt mutatják, hogy a kutatások egyrészt arra irányultak, hogy megismerjék az a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciájának jellemző tulajdonságait, kidolgozzák a lumineszcencia mechanizmusát, és ezt összekapcsolják az a-C:H rétegek elektronszerkezetével.

### 2. 6. Amorf szén vékonyrétegek előállítása plazmaerősítéses kémiai gőzfázisú módszerrel (PECVD)

Az amorf szén vékonyrétegek előállításának különböző módszerei ismeretesek, azonban a kutatásaimhoz használt vékonyrétegeket rádiófrekvenciás (13.56 MHz) plazmaerősítéses kémiai gőzfázisú eljárással készítettem, ezért az irodalom áttekintését ennek a módszernek a bemutatásával fejezem be. A korábbi fejezetben ugyan foglalkoztam az amorf

szén vékonyrétegek tulajdonságaival, itt ábrák segítségével adok rövid áttekintő képet arról, hogyan változnak a rétegek tulajdonságai ezen előállítási folyamat paramétereinek, elsősorban a leválasztási feszültség függvényében.

A 2.6.1. ábrán egy RF plazmakisülésen alapuló leválasztó berendezés blokksémája látható kapacitív csatolás esetén. A reakcióteret mintakészítés előtt  $10^{-3}$  Pa nyomásra szívják le, majd ezt követően a kiindulási gázt beengedik a rendszerbe. A kisülési gáznyomást egy kiválasztott beáramlási sebességnél beállítják, ami általában néhány tíz mtorr és néhány száz mtorr ( $1 \text{ Pa} = 7,5 \text{ mtorr}$ ) közötti érték szokott lenni. A kisülés az RF teljesítmény becsatolásakor indul meg. A becsatolt RF teljesítményt szokták általában szabályozni.



2.6.1. ábra: Rádiófrekvenciás plazmakisülésen alapuló leválasztó berendezés blokksémája [90]

Az RF teljesítmény kapacitív úton van becsatolva. A hordozót, amelyre majd a réteg leválik az RF generátor melegpontjához kötött kondenzátorlemezre helyezzük, a másik elektróda pedig földelt. A két eltérő felületű elektróda felületének nagysága ( $A$ ) meghatározza az egyenáramú önfeltöltődési feszültségüket ( $V$ ) [90]:

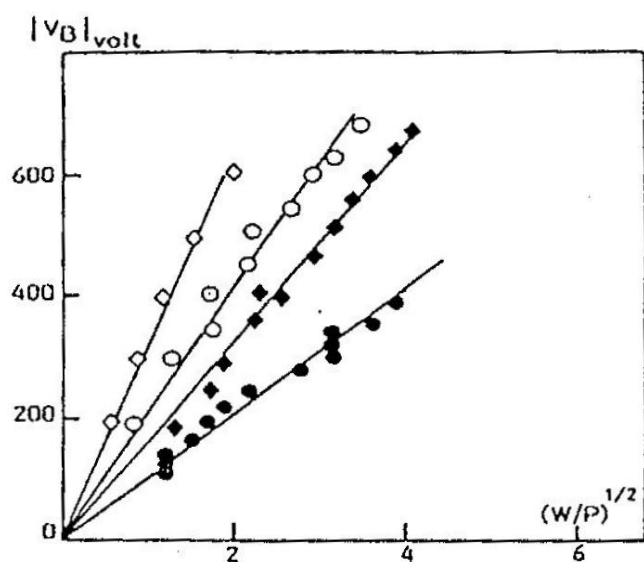
$$\frac{V_1}{V_2} = \left( \frac{A_1}{A_2} \right)^2 \quad (2.6.1.)$$

A hordozó egyébként bármelyik elektródára elhelyezhető, így különböző tulajdonságú rétegek állíthatók elő. A réteg előállítása során a kiindulási gáz fajtája, az önfeltöltődési feszültség és a gáznyomás azok a paraméterek, amelyeket változtatni szoktak, hogy különböző tulajdonságú rétegeket állítsanak elő.

A kisülés következtében megnő a molekulák átlagos mozgási energiája, így az ütközések során a semleges atomok illetve molekulák elveszíthetnek egy vagy több elektront. Ily módon különböző szabadgyökök és töltött részecskék keletkeznek (ionok és elektronok). Az elektronok nagy mozgékonyaságuknak köszönhetően hamar eléri az anódot a pozitív félperiódusban és feltöltik az elektródát egy bizonyos feszültségre. Ez a negatív önfeltöltődés, amely az RF teljesítménytől ( $W$ ) és a nyomástól ( $P$ ) a következőképpen függ [90]:

$$V_b \propto \left( \frac{W}{P} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.6.2.)$$

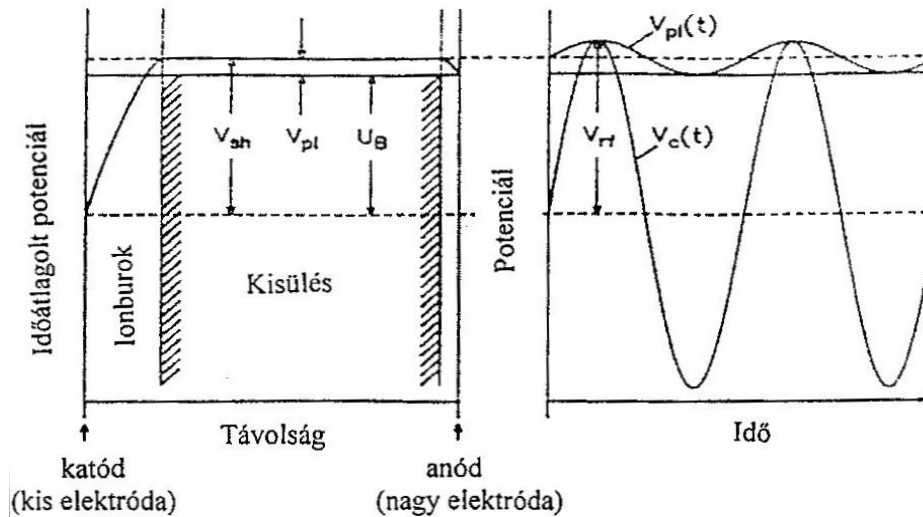
A 2.6.2. ábra mutatja különböző kiindulási gázok esetén a  $V_b$  önfeltöltődési feszültségre az előző összefüggés teljesülését.



2.6.2. ábra: Az önfeltöltődési feszültség ( $V_B$ ) nagyságának változása a  $(W/P)^{1/2}$ -en függvényében különböző kiindulási gázból történő leválasztáskor [90]

(●  $\text{CH}_4$ ; ♦  $\text{C}_6\text{H}_6$ ; ○  $\text{CH}_4\text{-He}$ ; ◇  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-He}$ )

Az anód és a katód közötti térrészben a potenciál-eloszlás időbeli átlagát, valamint a potenciál időbeli változását a 2.6.3. ábra mutatja, ahol  $V_{sh}$  az árnyékolási potenciál,  $V_{pl}$  a plazma potenciál,  $U_B$  a negatív önfeltöltődési feszültség,  $V_c(t)$  a katód potenciál és  $V_{pl}(t)$  a plazma potenciál.



2.6.3. ábra: RF plazmakisülésben a két elektróda között a potenciál-eloszlás időbeli átlaga és a potenciál időbeli változása [91]

Az ionok energiája függ az önfeltöltődési feszültségtől és a közepes szabad úthossztól. Kis nyomás esetén nagyobb a közepes szabad úthossz, így kisebb előfeszültségnél is már nagyobb lesz a rétegeképzésben résztvevő ionok energiája. Az is igaz viszont, hogy kis nyomásnál nagyobb RF feszültségnél gyűjt be a plazma, ami a  $V_b$  növelését eredményezi.

Az ionenergia azonban közvetlenül nem határozható meg. Az átlagos ionenergiának a plazmanyomástól és az önfeltöltődési feszültségtől való függésére vonatkozóan A. Bubenzer és munkatársai [92] végeztek méréseket. Abból indultak ki, hogy a hordozóra becsapódó ionok átlagos energiájára következtetni lehet a  $T_D$  leválasztási hőmérsékletnek és a réteg növekedési sebességének az önfeltöltődési feszültségtől és a nyomástól való függéséből.

A plazmakisülésnek tulajdonítható fűtés és a hővezetésnek tulajdonítható hűtés közti termikus egyensúlyi állapotban mérték a leválasztási hőmérsékletet. A leválasztási hőmérsékletnek a környezeti hőmérséklet fölötti emelkedése  $\Delta T_D$  arányos a hordozóra időegységenként becsapódó részecskék számának  $\check{N}$  és a részecskék átlagos energiájának  $\check{E}$  szorzatával. Feltételezve, hogy a tapadási koeficiens konstans, az  $\check{N}$  arányos a növekedési sebességgel ( $v$ ), és így

$$\Delta T_D \sim v \check{E} \quad (2.6.3.)$$

Kísérletileg kimérték, hogy

$$\Delta T_D \sim V_B^2 P^{1/2} \quad (2.6.4.)$$

és

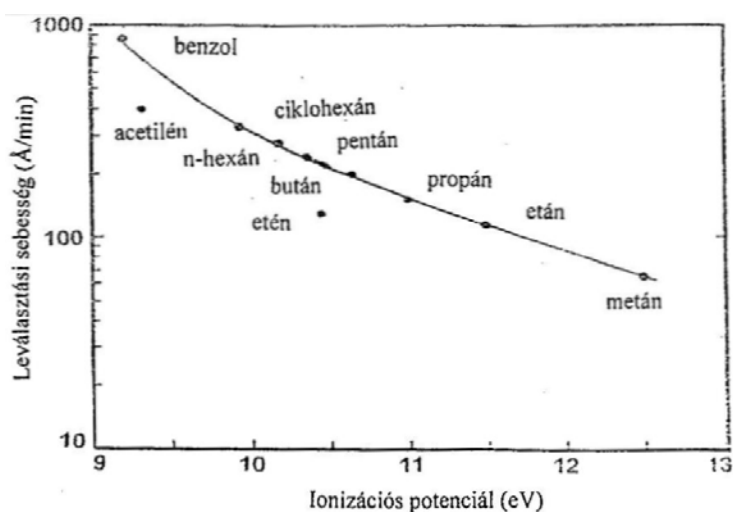
$$v \sim V_B P \quad (2.6.5.)$$

A (2.6.4.) és (2.6.5.) felhasználásával az átlagos ionenergiára kapjuk:

$$\tilde{E} \propto \frac{V_b}{P^{\frac{1}{2}}} \quad (2.6.6.)$$

, ahol P a nyomás és  $V_b$  az önfeltöltődési feszültség.

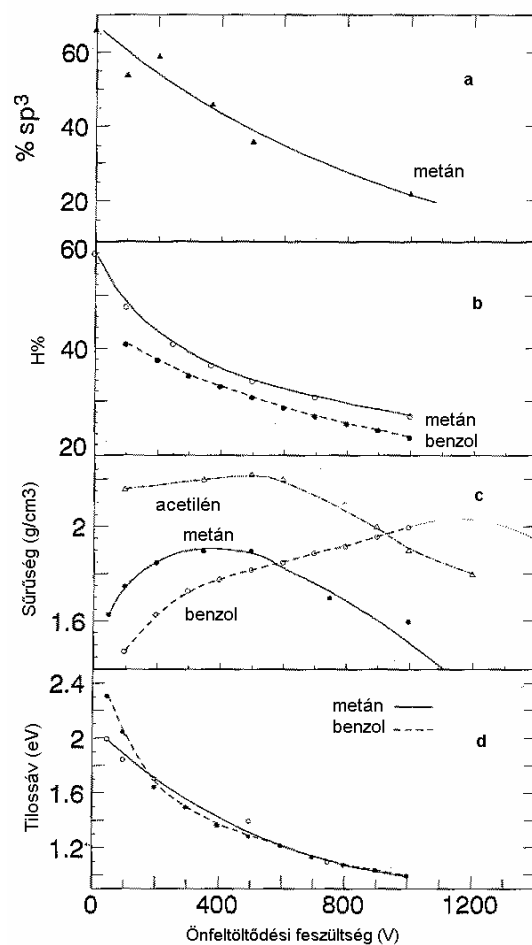
A réteg növekedési sebessége függ a molekula ionizációs potenciáljától és a kiindulási gázban levő molekulák molekulaszúlyától. A 2.6.4. ábrán a réteg növekedési sebességének a különböző gázokra jellemző ionizációs potenciáltól való függése látható. Kisebb ionizációs potenciál esetén könnyebben keletkeznek ionok, melyeket a negatív önfeltöltődésű elektróda gyorsítani tud, elősegítve ezzel a hordozóra történő becsapódásukat. Ha a becsapódott ionok ott is maradnak, akkor a kis ionizációs potenciálú molekulánál megnő a réteg leválasztási sebessége. Benzol esetén, ahol kicsi az ionizációs potenciál és nagyobb a molekulaszúly, a réteg növekedése is gyorsabb, míg metán esetén lassabb. A benzol ( $C_6H_6$ ) molekulaszúlya 78 g és 6 szénatomot tartalmaz, míg pl. a metán ( $CH_4$ ) 16g molekulaszúlyú és egy szénatomot tartalmaz. Így pl. egy  $CH_3^-$  gyöknek a hordozóra jutása jóval kisebb tömegnövekedést eredményez, mint egy  $C_6H_5^-$  gyöknek a becsapódása.



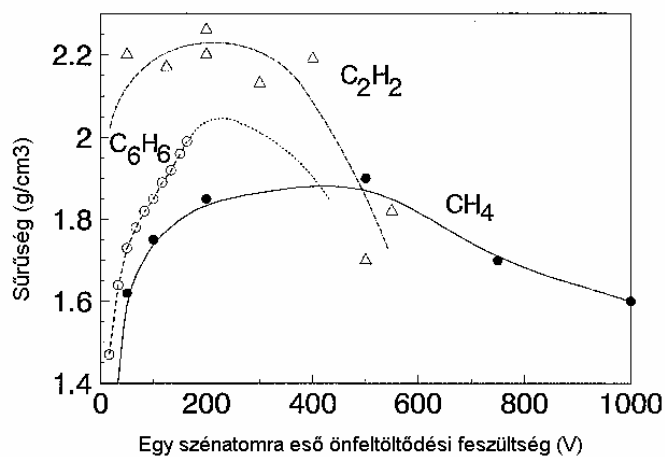
2.6.4. ábra: A rétegek növekedési sebességének változása az ionizációs potenciállal 3 Pa nyomáson és 400 V előfeszültségnél különböző kiindulási anyagra [41]

A 2.2. fejezetben már foglalkoztam az amorf szén vékonyrétegek tulajdonságaival, most néhány szemléletes ábra segítségével szeretném bemutatni, hogy PE CVD módszerrel előállított vékonyrétegek makroszkópikus tulajdonságai hogyan változnak az önfeltöltődési feszültség függvényében. A minták szerkezetéről kapunk információt az  $sp^3$  kötésű szénatomok és a hidrogéntartalom ismeretében (2.6.5.a. és b. ábra). Kis előfeszültségnél a szénatomok  $sp^3$  hibridizációját nagyrészt a hidrogénhez kötött szénatomok eredményezik. A hidrogéntartalom csökkenésével a szénatomok egyre nagyobb hányada lesz  $sp^2$  hibrid

állapotban (2.6.5. ábra). A tilossáv szélességének változása jó közelítéssel parallel fut a réteg  $sp^3$  széntartalmának a változásával és a kétféle kiindulási gáz esetén csak az egészen kicsi előfeszültségeknél tér el. Az utóbbi viselkedés nem jellemzi a sűrűség előfeszültségtől való függését, ugyanis az sokkal jobban változik a kiindulási gáz minőségével (2.6.5.c és 2.6.6. ábrák). A 2.6.5.c ábrán látható a különböző kiindulási gázokból előállított rétegek sűrűségének függése az önfeltöltődési feszültségtől. Megfigyelhető, hogy mindegyik görbe maximuma máshol található. Ha azonban a kapott értékeket elosztjuk az adott kiindulási gázban található szénatomok számával, akkor a görbék maximuma körülbelül azonos értéknél található. Ez látható a 2.6.6. ábrán. Az amorf szén rétegnövekedési mechanizmusnak jól ismert modellje a szubplantációs modell, amelynél a réteg növekedésében döntő szerepe van a hordozóra becsapódó gyökök átlagos ionenergiájának. Minél nagyobb a rétegeképzésben résztvevő gyök, annál kisebb az egy szénatomra jutó átlagos ionenergia. Tudjuk, hogy adott nyomásnál az ionenergia az önfeltöltődési feszültséggel arányos, ezért a nagy molekulásúlyú benzolnál a sűrűség maximuma eltolódik a nagyobb  $U_{SB}$  értékek felé. A nagyobb energiával bíró gyökök tömörebb szerkezetet eredményeznek, mert a felületre történő érkezéskor nemcsak a felszíni tartományt módosítják, hanem a mélyebben levő rétegeket is újrarendezi. Hasonló sajátosság figyelhető meg a törésmutatónak (2.6.7. ábra) és a keménységnek (2.6.8. ábra) a leválasztási feszültségtől való függésében metán és benzol gázt, illetve gőzt használva. Amint később a dolgozatomban látni fogjuk a metánból és a benzolból készült a-C:H vékonyrétegek lumineszcencia tulajdonságai is eltérnek.

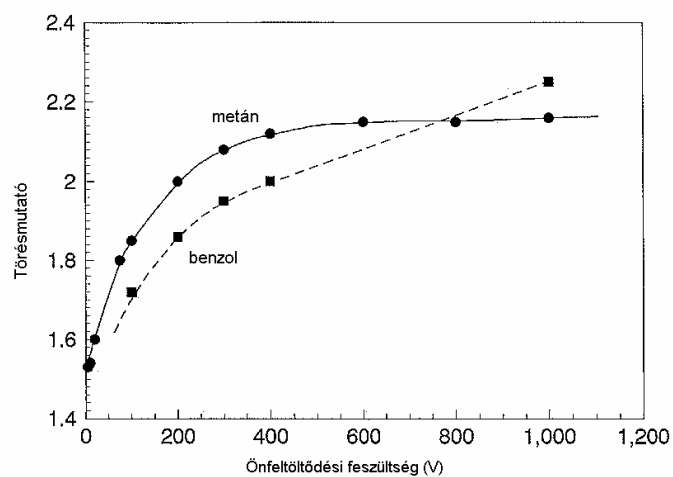


2.6.5. ábra: Az a-C:H vékonyrétegek tulajdonságainak változása az önfeltöltési feszültséggel [41]

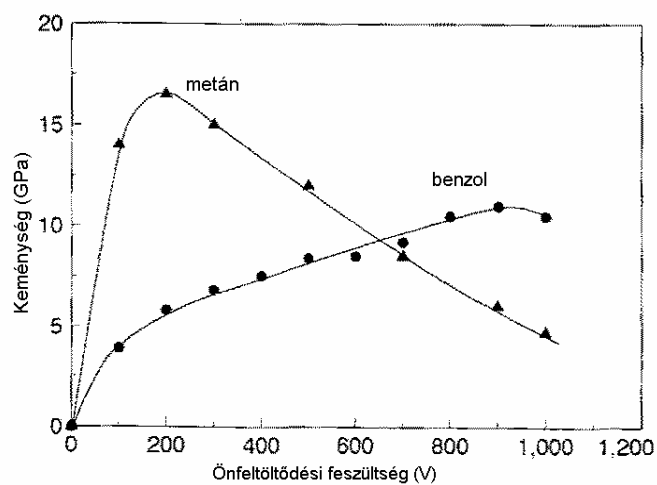


2.6.6. ábra: Az a-C:H vékonyrétegek sűrűségének változása az egy szénatomra eső önfeltöltési feszültség függvényében [41]





2.6.7. ábra: A törésmutató változása az önfeltöltődési feszültséggel [41]



2.6.8. ábra: Az a-C:H vékonyrétegek keménységének változása az önfeltöltődési feszültséggel metán [93] és benzol [91] kiindulási gázok esetén

### 3. Célkitűzés

Az amorf szén vékonyrétegek vizsgálatával foglalkozó, nagy számú publikációt tartalmazó, szerteágazó irodalom ellenére korántsem tudunk mindent ezekről a rétegekről. A szén különböző hibridizációs állapotainak és a hidrogénnek a jelenléte meglehetősen bonyolulttá teszi a réteg szerkezetét és így annak vizsgálatát is. A fotolumineszcencia alkalmas annak kiderítésére, hogy különböző tényezők hogyan befolyásolják a szerkezeten keresztül az elektronszerkezetet, és segítségünkre lehet abban is, hogy a sávhatárokhoz közeli elektronállapotok ( $\pi$ - $\pi^*$  állapotok) és a szerkezet között kapcsolatot találjunk. A fotolumineszcencia szerkezeti háttérével kapcsolatban általánosan elfogadott nézet, hogy az  $sp^2$  kötésű szénatomokat tartalmazó klaszterek a lumineszcencia centrumok, ha elég erős térbeli lokalizációt biztosítanak ahhoz, hogy a fotogerjesztett elektron-lyuk párok sugárzó rekombinációval jussanak alapállapotba. Ez az elképzelés számos kísérleti eredménnyel megerősítést nyert. Olyan kísérleteket azonban nem végeztek, amikor a kiindulási gáz megfelelő megválasztásával olyan szerkezeti elemekből próbálják kialakítani a réteget, amelyek molekuláris állapotban lumineszkálnak.

Ha benzol plazmából állítunk elő vékonyrétegeket, akkor megfelelő plazmaparaméterek mellett várható, hogy a rétegben jelen lesz sértetlen benzolgyűrű, egyszeresen vagy többszörösen szubsztituált benzol, kondenzált aromás gyűrű és konjugált kettős kötések tartalmazó szénlánc. Emellett természetesen deformált molekuláris szerkezetek kialakulása is várható. Mivel e szerkezeti elemek tartalmaznak  $sp^2$  kötések, ezért hozzájárulnak a sávhatárt alkotó  $\pi$ - $\pi^*$  elektronállapotokhoz és így a réteg lumineszcenciájához. Ezen elgondolásból kiindulva különböző önfeltöltődési feszültségeknél előállított a-C:H vékonyrétegek lumineszcencia jellemzőinek (emissziós és gerjesztési spektrum, relatív hatásfok) változását vizsgálom az adott plazmaparaméter függvényében és összefüggést keresek e változások és a vékonyréteg kötésszerkezete között.

Az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomoknak energetikailag kedvezőbb, ha különböző méretű aromás gyűrűket és olefin láncokat tartalmazó klasztereket alkotnak. Ezen szerkezeti egységek a sík, vagy lineáris elrendeződést részesítik előnyben. A klasztereket körülvevő  $sp^3$  hibridizációjú szénatomokat tartalmazó mátrix azonban térhálós szerkezetű. Ezért ésszerű feltételeznünk, hogy ha nő a rétegek vastagsága, akkor nő a vastagabb rétegek belső feszültsége, ami a kötésszerkezet módosulását is eredményezheti. Erre vonatkozó irodalmi eredmény csak nagyon vékony (<100 nm) mintákra ismert, azonban ilyen vastagságoknál

még nem valószínű, hogy jelentős változás tapasztalható. Ezért én sokkal szélesebb vastagságtartományban állítok elő mintasorozatokot és kísérletileg tanulmányozom a fotolumineszcencia jellemzők (emissziós és gerjesztési spektrum, relatív hatásfok) és optikai tulajdonságok (optikai abszorpció, törésmutató, tilossáv szélesség) változását a vastagsággal.

Egy hordozóra növesztett amorf szerkezetben jelentős belső feszültségek valószínűsíthetők viszonyítva egy szabadon álló réteghez, ami növeli a nemsugárzó rekombináció valószínűségét. Ezért érdekes összevetni az ugyanolyan paraméterek mellett növesztett öntartó és hordozón levő a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcencia jellemzőit (emissziós és gerjesztési spektrum, relatív hatásfok). Ilyen vizsgálatokról előttem még nem számoltak be az irodalomban. A törésmutató viszonyok miatt az öntartó rétegek a lumineszcencia Fabry-Perot rezonancia erősítésének vizsgálatát is lehetővé teszik.

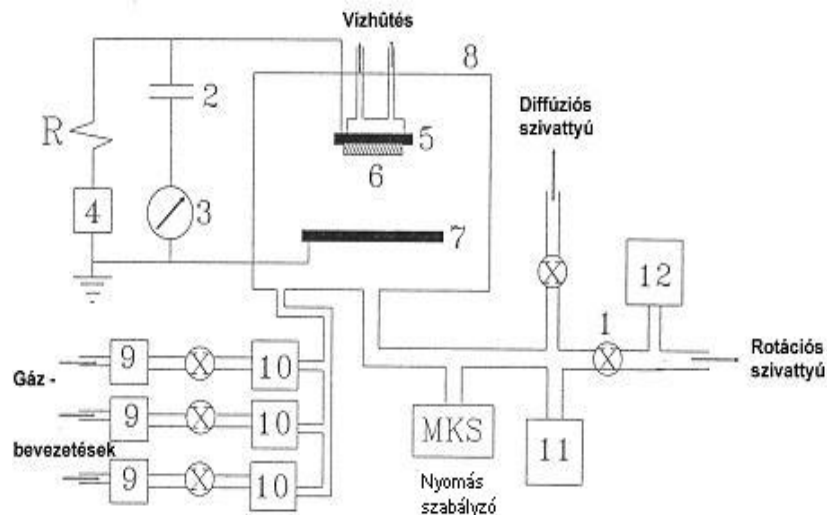
## 4. Kísérleti rész

Ebben a fejezetben a mintakészítéssel, valamint az alkalmazott vizsgálati módszerek bemutatásával foglalkozom.

### 4.1. Mintakészítés

Kutatásaimhoz az a-C:H vékonyrétegeket rádiófrekvenciás (RF) plazma erősített (PE) kémiai gőzfázisú leválasztással (CVD) állítottam elő benzol plazmából. A minták előállítása egy 80 mm belső átmérőjű henger alakú, üvegfalú reaktortérben történt. A kamrában található két, lapos, korong alakú elektróda méretei 50 mm és 75 mm, egymástól való távolságuk 40 mm. A 2,54 MHz-en működő rádiófrekvenciás generátor kapacitívan kapcsolódik a felső elektródához, míg az alsó elektróda földelt. A vékonyrétegek növesztése a felső elektródához erősített hordozóra történik. A reaktortérbe engedett gázok és gőzök nyomása és áramlási sebessége is szabályozható. A benzolt állandó hőmérsékletű vízfürdőben melegítettem és a benzolgőznek a plazmatérbe történő beáramlási sebességét egy Matheson gyártmányú túszelepes áramlásszabályozóval 10 sccm értéken tartottam. Az általam használt berendezés az MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézetben készült, elvi vázlata a 4.1.1. ábrán látható. Hordozóként kristályos szilícium lapkát, kvarcüveget, vagy Corning 9056 üveget használtam. A hordozó hőmérsékletét vízhűtéssel 80 °C alatt tartottam.

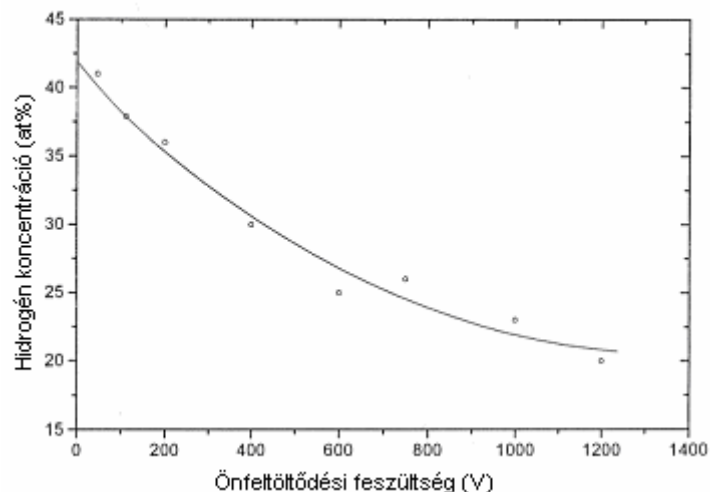
A leválasztás megkezdése előtt a reaktorteret  $10^{-2}$  Pa nyomásra szívtam le. Ezután argon gázzal kiöblítettem a vákuumteret, melyet ezt követően benzolgőzzel a kívánt nyomásra töltöttem fel. Az elektródákra kapcsolt RF tér által begyújtott plazmakisülésben a felső elektróda negatív önfeltöltődési feszültségét a generátor teljesítményének a változtatásával állítottam a kívánt értékre. A vizsgált mintasorozatok adott kisülési nyomásnál és önfeltöltődési feszültség mellett készültek, úgy, hogy a többi paramétert állandó értéken tartottam. A mintasorozatok 18,5 és 26,5 Pa gáznyomás értékek mellett készültek a 10-700 V önfeltöltődési feszültség tartományban.



4.1.1. ábra: Hidrogénezett amorf szén vékonyrétegek rádiófrekvenciás plazmakisüléssel történő előállítására használt berendezés elvi vázlata. (1: szelep, 2: kondenzátor, 3: szabályozható RF generátor, 4: oszcilloszkóp, 5: meghajtott elektróda, 6: mintatartó, 7: földelt elektróda, 8: vákuumkamra, 9: nyomásszabályozó, 10: áramlási sebesség mérő, 11: nagyvákuum mérő, 12: kisvákuum mérő)

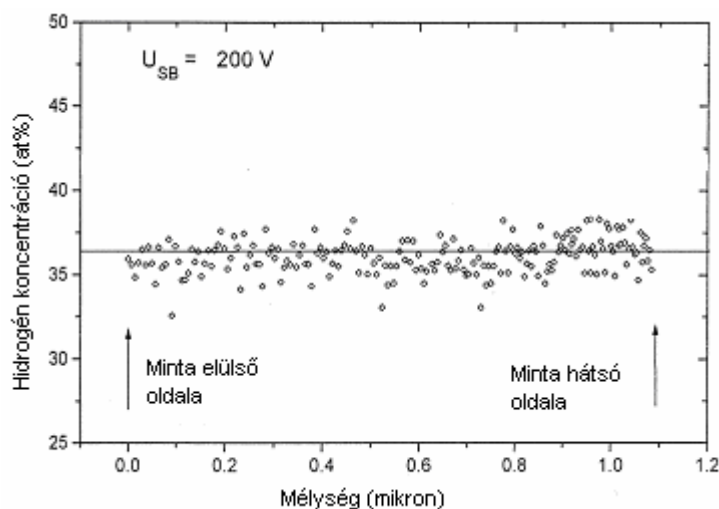
Önhordó rétegeket többféle módszerrel készítettem. Előzőleg kristályos szilícium lapkára választottam le a rétegeket, majd ha elég vastag volt a réteg, akkor ragasztószalag segítségével feltéptem. Ha azonban kicsit vékonyabb volt, akkor vízben óvatosan leúsztattam a hordozóról. A rétegvastagság sorozatokat úgy készítettem, hogy a leválasztási időt növeltem, miközben a többi paramétert állandó értéken tartottam.

A dolgozatban ugyan nem foglalkozom a minták hidrogén-tartalmával, azonban azok jellemzése szempontjából igen fontos néhány eredményről beszélni. A laborban előállított minták abszolút hidrogéntartalmát 2,5 MeV-os He-atommagok rugalmas visszalökődésének analízisével (ERDA) határozták meg az RMKI-ban. A benzolgőzből leválasztott minták abszolút hidrogéntartalmának az önfeltöltődési feszültségtől való függését a 4.1.2. ábra mutatja. Az ábrából jól látszik, hogy az általam vizsgált minták nagy hidrogéntartalmúak.



4.1.2. ábra: Az abszolút hidrogéntartalom változása az önfeltöltődési feszültség függvényében

A 4.1.3. ábra az ERDA-val mért hidrogéntartalom mélységeloszlását mutatja a -200 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított mintára. A korábbi mérések azt mutatták, hogy a mélységeloszlás szórásánál nem nagyobb az ugyanolyan paraméterek mellett előállított minták abszolút hidrogéntartalmának a szórása.



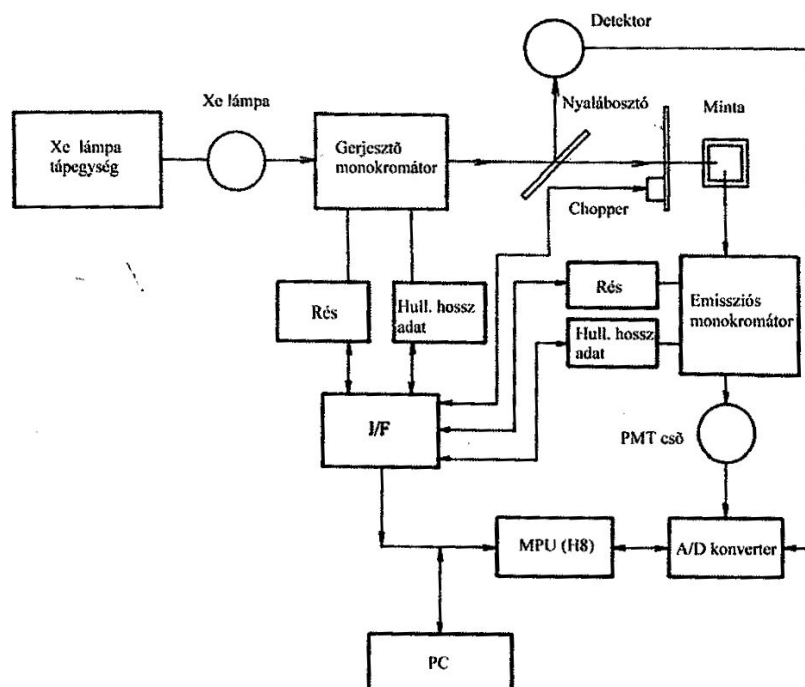
4.1.3. ábra: Az abszolút hidrogéntartalom mélységeloszlása a -200 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított mintára

## 4.2. Vizsgálati módszerek:

Az irodalmi részben röviden foglalkoztam a kutatásaim során alkalmazott vizsgálati módszerekkel, ezért itt az adott vizsgálatokra használt kísérleti berendezéseket mutatom be.

#### 4.2.1. Lumineszcencia méréshez használt berendezés:

Az a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcencia vizsgálatához HITACHI F-4500 fluoreszcencia spektrofotométert használtam. A méréseket szobahőmérsékleten, reflexiós geometriában ( $\sim 45^\circ$ ) végeztem változatlan megvilágítási geometria mellett. A nemsugárzó rekombinációs mechanizmus meghatározása céljából néhány mérést 10 K hőmérsékleten is elvégeztem. A készülékben léptetőmotorral mechanikusan mozgatott diffrakciós rácsok teszik lehetővé, hogy a gerjesztő és az emissziós oldalon 200-900 nm (6,2 – 1,38 eV) hullámhossztartományban gerjesszünk, illetve detektáljunk. Mind a gerjesztési, mind az emissziós oldalon változtathatjuk a spektrális résszélességet (1-20 nm) és a mintavételezési tartományt. A mérőrendszer feloldóképessége 1 nm, ami természetesen változik a méréseknél alkalmazott résszélességgel. A jó jel/zaj viszony elérése érdekében megfelelően lehet választani a mérésnél alkalmazott időállandót és a letapogatási sebességet. A gerjesztő fényforrás nagynyomású xenon-lámpa. A detektor R3788 típusú fotoelektronsokszorozó. A készülék korrigálja a spektrumokat a gerjesztő fény intenzitáseloszlására, az analizáló monokromátor átviteli függvényére és a detektor érzékenységére. A berendezés elvi rajza a 4.2.1.1. ábrán látható.



4.2.1.1. ábra: A lumineszcencia mérésekhez használt berendezés elvi rajza

A mérőberendezéssel háromdimenziós (3D) emissziós-gerjesztési és kétdimenziós (2D) emissziós, illetve gerjesztési spektrumokat egyaránt fel lehet venni. Az emissziós

spektrum a lumineszcencia intenzitásnak energia szerinti eloszlását mutatja, melyet egy adott gerjesztő energiánál vettem fel. A gerjesztési spektrum pedig a lumineszcencia intenzitásának változása a gerjesztő fotonenergia függvényében, melyet egy adott emissziós energiánál regisztráltam. Ez utóbbi arról tájékoztat, hogy milyen optikai átmenetek gerjesztenek hatékonyan lumineszcenciát. A 3D emissziós-gerjesztési spektrum nagyon sok információt tartalmaz, ugyanis különböző gerjesztő energia mellett felvett emissziós spektrumok sokaságát tartalmazza. Az emissziós spektrumok mellett azonban különböző emissziós energiához tartozó gerjesztési spektrumokat is tartalmazza.

A méréseket mindig azonos feltételek mellett végeztem. A gerjesztő és detektálási oldalon egyaránt 10 nm spektrális résszélességet alkalmaztam, így a megvilágított rész nagysága mindig ugyanakkora volt ( $\sim 8 \text{ mm}^2$ ). A mintavételezési tartomány 0,2 nm, a letapogatási sebesség pedig 60 nm/perc a 2D emissziós, illetve gerjesztési spektrumok felvétele során. A 3D mérések esetén azonban a mintavételezési tartomány 4 nm, a letapogatási sebesség pedig 1200 nm/perc volt. Méréseim során vágószűrőt használtam, mely 270 nm alatt teljesen elnyel.

#### 4.2.2. Raman szórás

A Raman szórási spektroszkópia jól ismert vizsgálati módszer az a-C:H vékonyrétegek kötősszerkezetének, különösen az  $\text{sp}^2$  hibridizációjú szénatomok kötésviszonyainak, e szerkezeti alkotóelemek középtávú rendeződésének tanulmányozására. E méréseket a vizsgált minták kötősszerkezetének a jellemzése mellett azért is végeztem, hogy kapcsolatba hozzam a mért lumineszcencia jellemzőket a  $\pi$  kötések tartalmazó  $\text{sp}^2$  hibridizációjú szénatomok kötési viszonyaival és térbeli elrendeződésével.

A Raman szórási méréseket Renishaw 1000 B micro-Raman spektrométerrel végeztem kristályos szilícium hordozón levő a-C:H vékonyrétegeken. A gerjesztő forrás 785 nm hullámhosszú diódalézer volt, de végeztem méréseket 488 nm-es gerjesztésnél is egy Spectra Physics gyártmányú Ar-ion gázlézerrel. A spektrumokat a  $800\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám tartományban regisztráltam. Az  $\text{sp}^3$  hibridizációjú kötések jóval kisebb Raman szórási hatáskeresztmetszete miatt a spektrumot az  $\text{sp}^2$  hibridizációjú kötések Raman aktív rezgéseivel kapcsolatos szórás dominálja. Tekintettel arra, hogy a vizsgált minták lumineszkálnak, ezért a lumineszcencia szempontjából kevésbé hatékony 785 nm-es gerjesztés volt előnyös, ami jóval kisebb fotonenergia, mint ami az  $\text{sp}^3$  szénatomok rezonáns



gerjesztéséhez kellene, hogy megnöveljük a tőlük származó szórási intenzitást. A spektrumokat a lumineszcencia háttérre még így is korrigálni kellett.

Az intenzitás mérésére egy 576\*20 pixeles töltéscsatolt detektor (CCD) szolgál, amely előtt a fényképezőgépekéhez hasonló zárszerkezet található, ezzel szabályozható a mérési idő, amelynek hosszát az érzékelő túltelítődése korlátozza. Jobb jel/zaj viszony több egymást követő mérés összegzésével érhető el. A spektrométer felbontása  $1\text{ cm}^{-1}$ . A monokromátor bemenő rése a mérések során  $15\text{ }\mu\text{m}$  szélesre volt állítva. A 785 nm-en működő félvezető lézer teljesítménye 27 mW, a minta felületét ennek mintegy 15-20 %-a éri el. A gerjesztő fény intenzitása a berendezésbe épített 50, 25, 10 és 1 %-os áteresztőképességű szűrkeszűrőkkel csökkenthető.

Méréseimhez a mikroszkóp objektív lencsái közül általában a legnagyobb, 100-szoros nagyításút használtam, amely a gerjesztő nyalábot  $1\text{ }\mu\text{m}$  átmérőjűre fókuszálja. Ha a lézer a mintát roncsolta vagy annak felületén látható elváltozást okozott, annak teljesítményét csökkentettem, vagy a nyalábot a minta síkja fölé fókuszáltam.

#### **4. 2. 3. Transzmissziós, reflexiós és ellipszometriai mérések az ultraibolya és a látható hullámhossz-tartományban**

Optikai méréseket elsősorban az alapabszorpció fotonenergia tartományában végeztem egyrészt azért, hogy meghatározzam a minták optikai tilossáv szélességét és az alapabszorpciós él alakját, amelyek döntően az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomokhoz tartozó  $\pi$  elektronállapotokkal függnek össze. A vizsgált mintasorozatok törésmutatójának diszperzióját és a rétegvastagságokat természetesen szintén az optikai mérési eredményekből számoltam.

Kristályos szilíciumra leválasztott mintákon spektrál ellipszometriai méréseket végeztem Woollam M2000F típusú készüléken az 1-5 eV fotonenergia tartományban. Az optikai függvényeket közvetlen n-k illesztési módszerrel határoztam meg, mely úgy történt, hogy először az áteresztő tartományra meghatároztam Cauchy-illesztéssel a minták rétegvastagságát, majd pontról pontra illesztettem a törésmutatót és az extinkciós koefficiens.

Az önhordó rétegeken transzmissziós és reflexiós méréseket végeztem. A transzmissziós méréseket JASCO V-550 spektrométerrel az 1,4-6 eV fotonenergia tartományban, a reflexiós méréseket pedig Shimadzu UV-2100 spektrofotométerrel  $8^\circ$  beesési szög mellett 1,65-3,54 eV fotonenergia tartományban végeztem. Az eredményekből törésmutató és rétegvastagság értékeket határoztam meg.

## 5. Eredmények

A dolgozatom következő részében bemutatásra kerülő eredményeim benzolban létrehozott plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegekre vonatkoznak. A benzol a legegyszerűbb aromás molekula, amely híg vizes oldatban fluoreszkál és az aromás vegyületek között a legrövidebb hullámhossz-tartományban bocsát ki fényt. A benzol metil csoporttal történő szubsztitúciója eltolja az emissziós hullámhosszat a nagyobb értékek felé és növeli az emissziós kvantumhatásfokot.

Ha a benzolban rádiófrekvenciás plazmakisülést hozunk létre, akkor a belőle leváló vékonyrétegben a plazmaparaméterektől függően várható, hogy a sértetlen, vagy alig deformált benzolgyűrűtől kezdve a különböző mértékben szubsztituált benzolon keresztül a különböző hosszúságú konjugált kettős kötéseket tartalmazó szénláncokig terjedő  $sp^2$  kötéseket tartalmazó szerkezeti egységek jelennek meg a vékonyrétegekben. Ezen szerkezeti elemek egy része lumineszkáló centrumként viselkedhet, így várható, hogy mind a lumineszcencia spektrális eloszlását, mind pedig az emissziós intenzitást változtatni tudjuk a plazmaparaméterek szabályozásával, ugyanakkor az atomi kötésszerkezetre vonatkozó vizsgálataink lehetőséget adnak arra, hogy megértsük a lumineszcencia tulajdonságok változásának szerkezeti hátterét. Ezen elgondolásból kiindulva különböző önfeltöltődési feszültségeknél előállított a-C:H vékonyrétegek lumineszcencia jellemzőinek változását vizsgáltam az adott plazmaparaméter függvényében és összefüggést kerestem e változás és a vékonyréteg kötésszerkezete között. A fejezet első pontja foglalkozik e kérdéskörrel.

Abból kiindulva, hogy az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok klaszteresedéskor a sík, vagy a lineáris elrendeződést részesítik előnyben, míg az  $sp^3$  hibridizációjú szénatomok a háromdimenziós szerkezet kifejlődésének kedveznek, feltehető, hogy az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomokhoz kapcsolódó lumineszcencia tulajdonságok változhatnak, ha növelnénk a filmek rétegvastagságát. E megfontolások jegyében született eredményeket fejtem ki a fejezet második pontjában.

Az amorf szerkezet nem ideális volta miatt egy hordozóra növesztett a-C:H vékonyrétegben jelentős belső feszültségek valószínűsíthetők, amelyek növelik a nemsugárzó rekombinációt és így a lumineszcencia intenzitás csökkenését, esetleg a spektrális tulajdonságok megváltozását is eredményezhetik. Ennek felderítése érdekében önálló a-C:H vékonyrétegeket készítettem és meghatároztam ezek főbb lumineszcencia jellemzőit. Az

önhordó filmek lehetővé tették a lumineszcencia Fabry-Perot rezonancia erősítésének vizsgálatát is az a-C:H filmekben. A fejezet harmadik pontja tárgyalja e kutatások eredményeit.

### **5.1. Benzol plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciája**

Benzolból PE CVD módszerrel olyan a-C:H mintasorozatokot készítettem, amelyekben megfigyelhető a fotolumineszcencia jelensége. Az önfeltöltődési feszültségnek, mint paraméternek a függvényében tanulmányoztam a folytonos gerjesztéssel nyert fotolumineszcencia fontos jellemzőinek, mint az emisszió spektrális eloszlása, a gerjesztési spektrum vagy a lumineszcencia relatív hatásfokának a változását [94, 95]. Az 5.1.1. táblázatban foglaltam össze a vizsgált minták előállításakor az RF teljesítmény szabályozásával beállított önfeltöltődési feszültséget, valamint az optikai mérések segítségével meghatározott rétegvastagságot és tilossáv szélességet. A táblázat tartalmazza azon mintákat is, amelyeken csak a lumineszcencia relatív hatásfokát mutatom be. A 2.6. fejezetben részletesen foglalkoztam a plazma erősítéses kémiai gőzfázisú (PE CVD) leválasztási módszerrel, azon belül pedig a negatív önfeltöltődési feszültséggel, mint plazmaparaméterrel. Az önfeltöltődési feszültség minden esetben negatív előjelű, azonban én az 5. Eredmények című fejezetben minden esetben pozitív értéként adom meg az egyszerűség kedvéért.

Az 5.1.1. ábrán a különböző önfeltöltődési feszültségek mellett leválasztott rétegek 4,96 eV fotonenergiával gerjesztett lumineszcencia spektrumai láthatók a 1,5-4,5 eV fotonenergia tartományban. Azért választottam ezt a viszonylag nagy energiával (4,96 eV) történő gerjesztést, hogy minden lehetséges átmenetet tudjak gerjeszteni a mérés során. A spektrumokat egységre normálva adtam meg és eltoltam a függőleges tengely mentén egymáshoz képest. Ez az ábrázolás lehetővé teszi, hogy összehasonlítsam a spektrumok alakjának változását az önfeltöltődési feszültséggel.

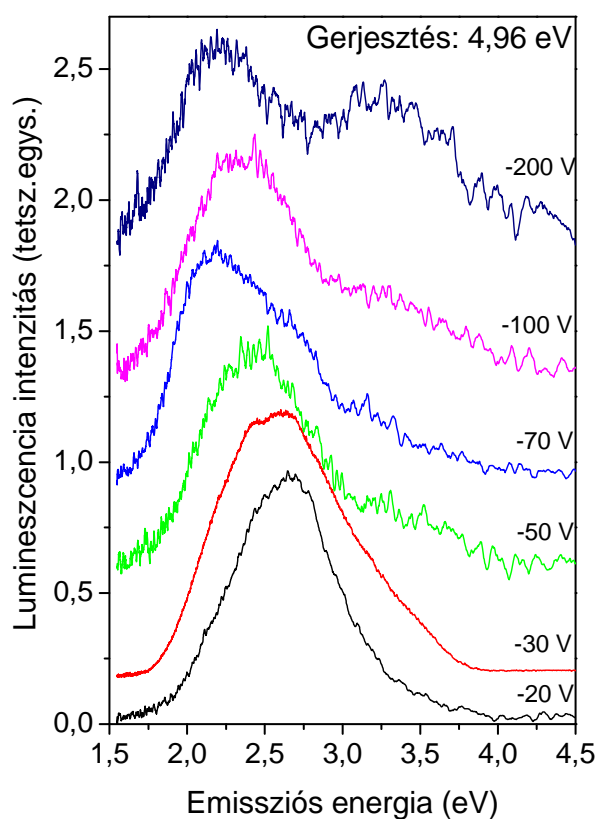
A minták nagyon széles fotonenergia tartományban lumineszkálnak, a láthatótól az ultraibolyáig terjed az emisszió. Az önfeltöltődési feszültség növekedésével a következő főbb változások figyelhetők meg:

- a) az emisszió súlypontja eltolódik a kisebb fotonenergiák felé,
- b) a spektrumok kiszélesednek,
- c) az emisszió felerősödik az ultraibolya tartományban.

5.1.1. táblázat: A fotolumineszcencia mérések során vizsgált, benzol plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegek előállítási paraméterei, rétegvastagsága és tilossáv szélessége

Minta	Kiindulási gáz	Nyomás (Pa)	Önfeltöltődési feszültség (V)	Réteg-vastagság (nm)	Tilossáv (eV)
ACH <sub>1</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18,5	-10	45	3,43
ACH <sub>2</sub>			-20	235	3,78
ACH <sub>3</sub>				237	3,78
ACH <sub>4</sub>				305	3,83
ACH <sub>5</sub>				311	3,76
ACH <sub>6</sub>			-30	65	3,74
ACH <sub>7</sub>				106	3,54
ACH <sub>8</sub>				185	3,87
ACH <sub>9</sub>				234	3,72
ACH <sub>10</sub>			-40	69	3,78
ACH <sub>11</sub>				90	3,75
ACH <sub>12</sub>				275	3,62
ACH <sub>13</sub>				364	3,54
ACH <sub>14</sub>			-50	86	3,79
ACH <sub>15</sub>				94	3,82
ACH <sub>16</sub>				239	3,58
ACH <sub>17</sub>				381	3,48
ACH <sub>18</sub>			-70	391	3,22
ACH <sub>19</sub>			-80	192	3,5
ACH <sub>20</sub>				210	3,29
ACH <sub>21</sub>			-100	54	3,61
ACH <sub>22</sub>				115	3,15
ACH <sub>23</sub>				206	3,24
ACH <sub>24</sub>				249	3,15
ACH <sub>25</sub>				435	3,37
ACH <sub>26</sub>			-150	215	3,3
ACH <sub>27</sub>			-200	75	3,2
ACH <sub>28</sub>				87	3,34
ACH <sub>29</sub>				130	3,22
ACH <sub>30</sub>				141	3,22
ACH <sub>31</sub>			-250	152	3,04
ACH <sub>32</sub>			-300	285	2,75
ACH <sub>33</sub>			-400	241	2,3
ACH <sub>34</sub>			-500	312	1,92
ACH <sub>35</sub>			-700	109	1,65

E változások valójában a spektrum összetett szerkezetével kapcsolatosak, nevezetesen, hogy nem egy emissziós sávból áll a fotolumineszcencia spektrum, hanem több, egymással átlapoló emissziós sávból épül fel. Az egyes összetevő sávok a kis önfeltöltődési feszültségnél leválasztott mintákban csak enyhe vállként figyelhetők meg, ugyanakkor pl. a 70 V-os mintánál jól elkülönülnek. Az 5.1.1.ábrából jól látszik, hogy az egyes összetevő sávok intenzitása változik az önfeltöltődési feszültséggel. Így a  $\sim 2,57$  eV-nál levő sáv maximális intenzitást mutat a 20 és a 30 V-nál készült mintákban, majd fokozatosan csökken az előfeszültség növelésével. A 200 V-os mintában lokális minimuma van a lumineszcencia intenzitásnak ennél a fotonenergiánál. A lumineszcencia spektrum kis energiájú oldalán ugyanakkor a 20 és 30 V-os mintákban alig van emisszió  $\sim 2$  eV fotonenergiánál, míg a 200 V önfeltöltődési feszültség mellett készült mintában itt jelentős az intenzitás.



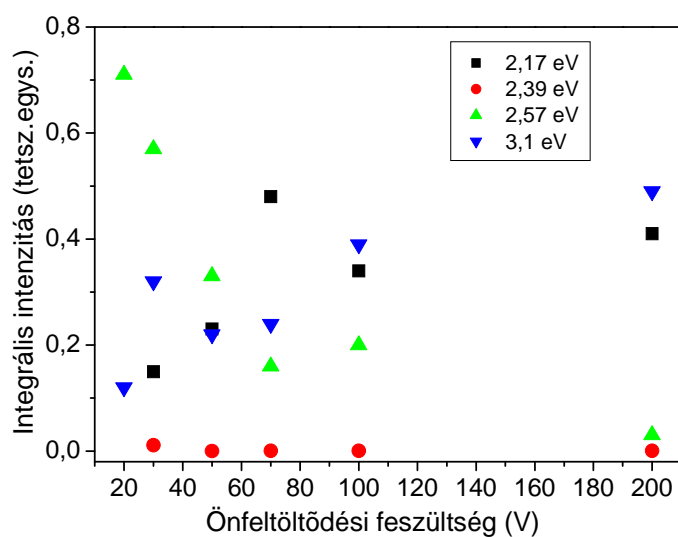
5.1.1. ábra: Az a-C:H vékonyrétegek 4,96 eV-tal gerjesztett fotolumineszcencia spektrumának változása az önfeltöltődési feszültséggel

A lumineszcencia spektrumok összetevő sávokra való szétbontását Gauss-illesztéssel nem lehet egyértelműen elvégezni, mivel sok a szabadon választható paraméter. Az összetevő sávok paramétereinek meghatározásánál felhasználva azt, hogy az egyes összetevő sávok energetikai helyzete a különböző önfeltöltődési feszültségeknél készült minták spektrumaiban

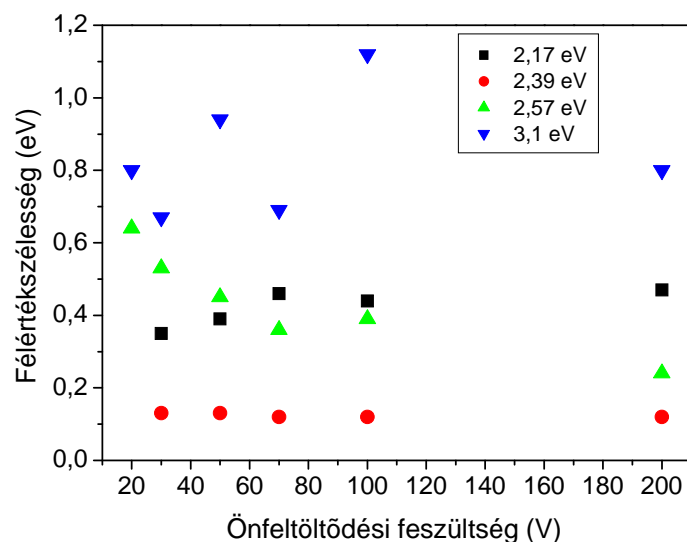
jól látszik, a szabadon választható paraméterek száma csökkenthető. Ennek alapján elvégezve az illesztést az összetevő sávokra kapott paramétereket az 5.1.2. táblázatban foglaltam össze és az 5.1.2. és 5.1.3. ábrákon ábrázoltam.

5.1.2. táblázat: Gauss-illesztés alapján kapott paraméterek

Minta	2,17 eV sáv		2,39 eV sáv		2,58 eV sáv		3,10 eV sáv	
	Félérték-szélesség	Intenzitás	Félérték-szélesség	Intenzitás	Félérték-szélesség	Intenzitás	Félérték-szélesség	Intenzitás
ACH <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,64	0,72	0,8	0,12
ACH <sub>9</sub>	0,35	0,15	0,13	0,011	0,53	0,57	0,67	0,32
ACH <sub>16</sub>	0,39	0,23	0,13	10 <sup>-4</sup>	0,45	0,33	0,94	0,22
ACH <sub>18</sub>	0,46	0,48	0,12	5,1*10 <sup>-4</sup>	0,36	0,16	0,69	0,24
ACH <sub>24</sub>	0,44	0,34	0,12	5,1*10 <sup>-4</sup>	0,39	0,2	1,11	0,39
ACH <sub>29</sub>	0,47	0,4	0,12	5,1*10 <sup>-4</sup>	0,24	0,03	0,8	0,49



5.1.2.ábra: Az összetevő sávok integrális intenzitásának változása az önfeltöltődési feszültséggel

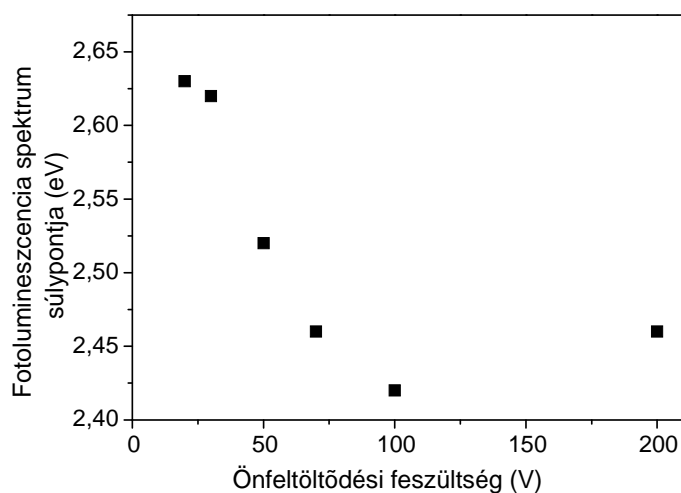


5.1.3.ábra: Az összetevő sávok félértékszélességének változása az önfeltöltődési feszültséggel

A lumineszcencia spektrumokat azonban jellemezhetjük az emisszió súlypontjával is, melyet a következőképpen határoztam meg:

$$\bar{\lambda} = \int \lambda I(\lambda) d\lambda \quad (5.1.1.)$$

A kapott eredményeket az 5.1.4. ábrán mutatom be. Ez alapján látható, hogy az emisszió súlypontja a kisebb fotonenergiák felé tolódik az önfeltöltődési feszültség növelésével.



5.1.4.ábra: A fotolumineszcencia spektrum súlypontjának változása az önfeltöltődési feszültséggel.

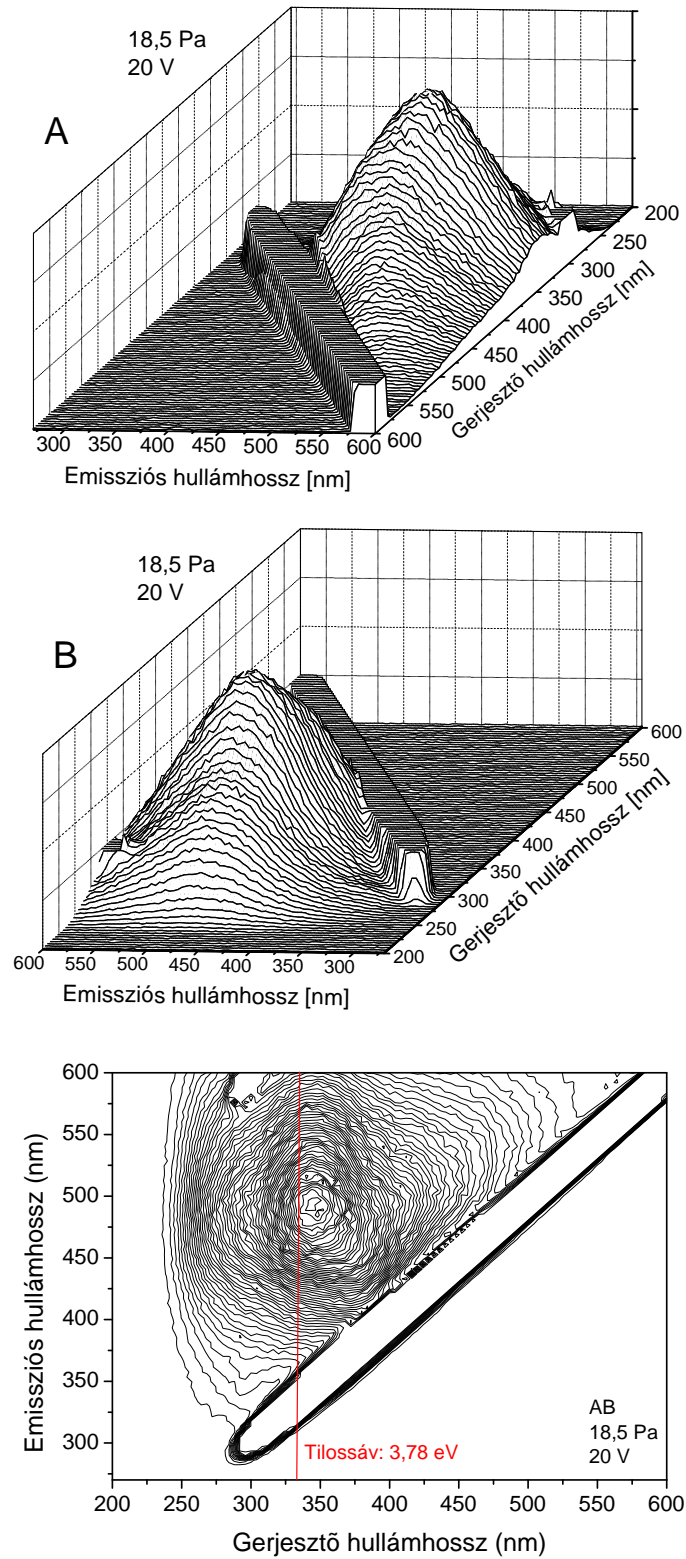
Az előzőekben tárgyalt fotolumineszcencia spektrumokat 4,96 eV fotonenergiával gerjesztettük. A vizsgált vékonyrétegek fénykibocsátásának megértéséhez alapvető fontosságú, hogy felderítsük milyen optikai átmenetek hatékonyak a lumineszcencia

gerjesztésében. Erről ad információt a lumineszcencia gerjesztési spektruma. A gyakorlatban a lumineszcencia spektrum maximumához tartozó emissziós energiánál mérik az intenzitást a gerjesztő fotonenergia függvényében, természetesen az utóbbi azonos intenzitás értékére normálva. Ez a módszer nem ideális, ha közben változik az emissziós spektrum. Vizsgálataimhoz én éppen ezért az emissziós-gerjesztési spektroszkópiát alkalmaztam, amikor minden gerjesztő fotonenergiánál megmértem a lumineszcencia spektrumot.

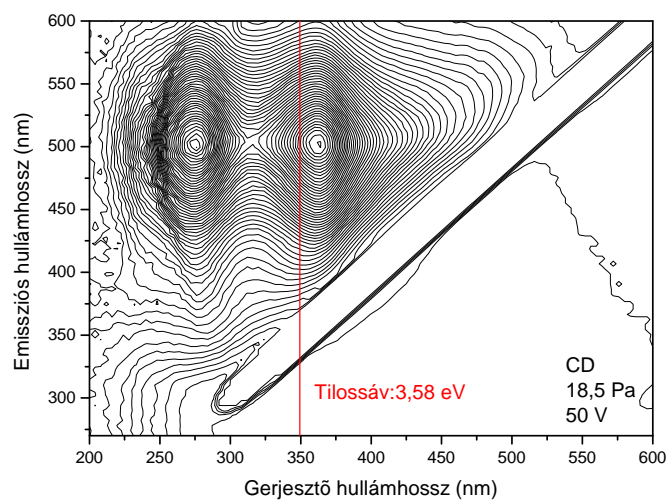
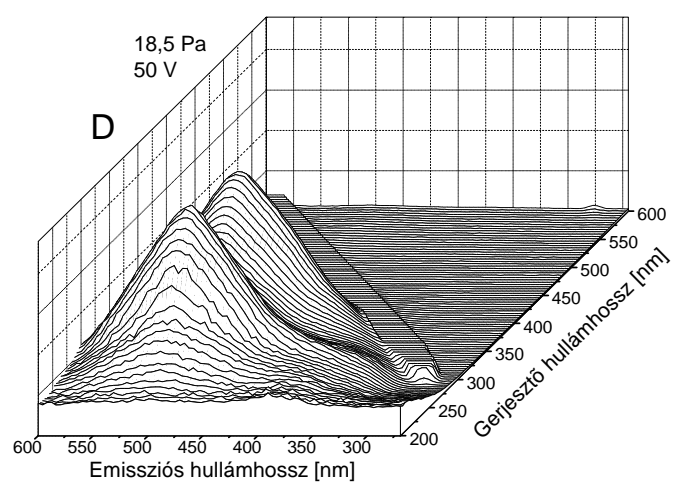
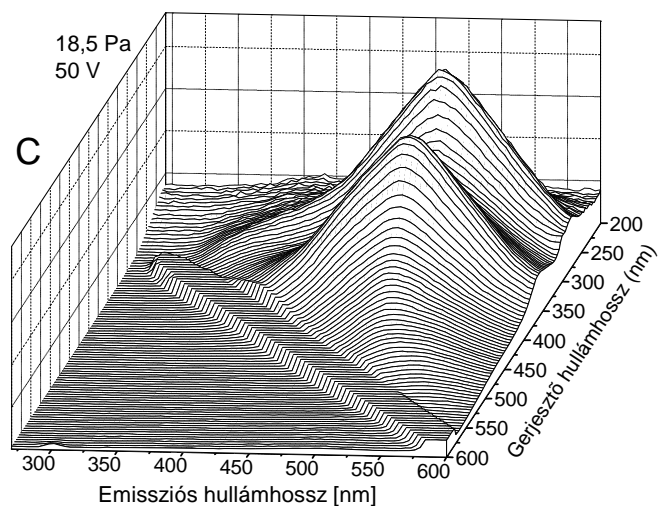
Az elvégzett vizsgálatok eredményeiből három jellegzetes emissziós-gerjesztési spektrumot mutatok be az 5.1.5. ábrán a 20, 50 és 250 V önfeltöltődési feszültségnél leválasztott mintákra. Abszorpcióra nincsenek korrigálva a spektrumok. Az ábrán a spektrumok axonometrikus és szintvonalas ábrázolását mutatom be, utóbbiak megkönnyítik a fontos fotonenergia értékek egyszerűbb meghatározását. Az ábrákon látható, korrigált intenzitású sávok a gerjesztő nyaláb első és másod rendjei, amelyek természetesen jól megkülönböztethetők az emissziós-gerjesztési spektrumtól. Mind a három minta (és a vizsgált többi minta) esetében igaz, hogy nagyon széles fotonenergia tartományban lehet gerjeszteni lumineszcenciát. A kis energiáknál már 2,25 eV hatékony a lumineszcencia gerjesztésében és még 5,51 eV-tal is lehet lumineszcenciát gerjeszteni. Ezeket az energia értékeket összevetve az emissziós spektrumokkal (5.1.1. ábra) azt mondhatjuk, hogy a gerjesztési spektrum és a lumineszcencia spektrum fotonenergiában részben átfedi egymást, tehát az emissziós spektrumba eső fotonenergiával lehet lumineszcenciát gerjeszteni.

Érdekes jellemzője a gerjesztési spektrumoknak a kettős maximum, ami leginkább az 50 V-os minta spektrumán látszik. A kisebb gerjesztő fotonenergiák tartományában levő maximum mindegyik mintánál intenzív csúcsként jelentkezik és 3,54 eV-nál van a 20 V-os, 3,44 eV-nál az 50 V-os és 3,30 eV-nál a 250 V-os mintákra. Ha elvégezzük az abszorpcióra történő korrekciót, akkor ennek a csúcsnak az intenzitása még inkább megnő a nagyobb energiánál levő maximumhoz képest. Az utóbbi közel 4,5 eV-nál figyelhető meg mindhárom mintában.

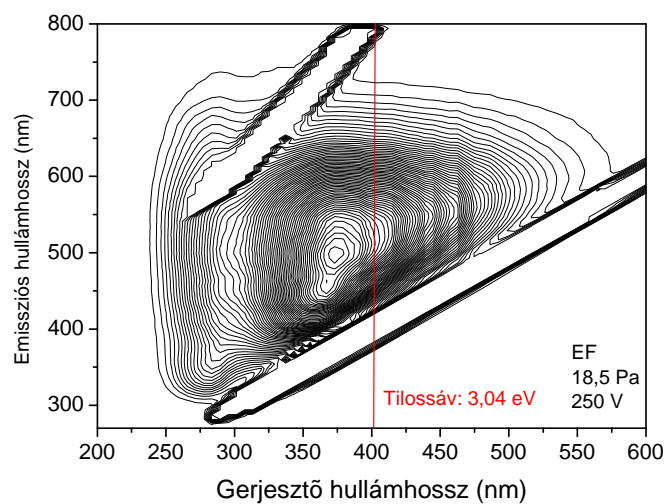
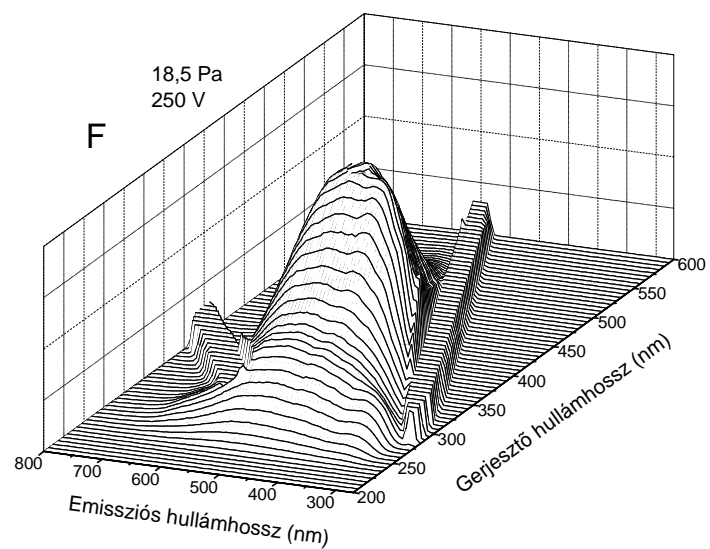
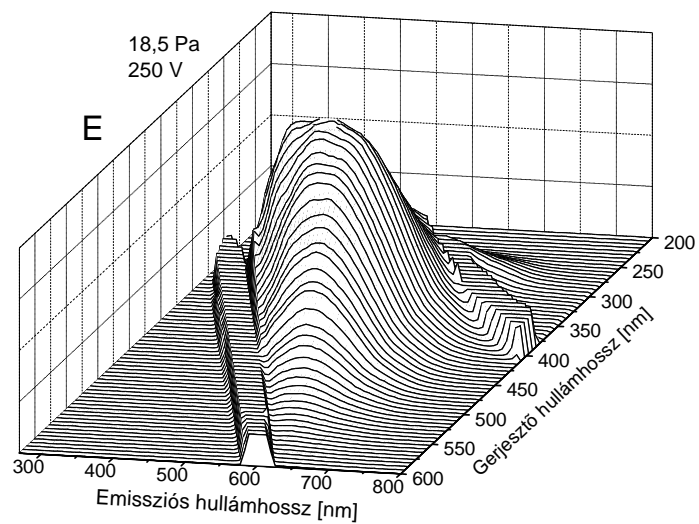




5.1.5.A-B.ábra: A 20 V önfeltöltődési feszültség mellett benzol plazmából leválasztott a-C:H réteg 3D gerjesztési-emissziós spektrumai

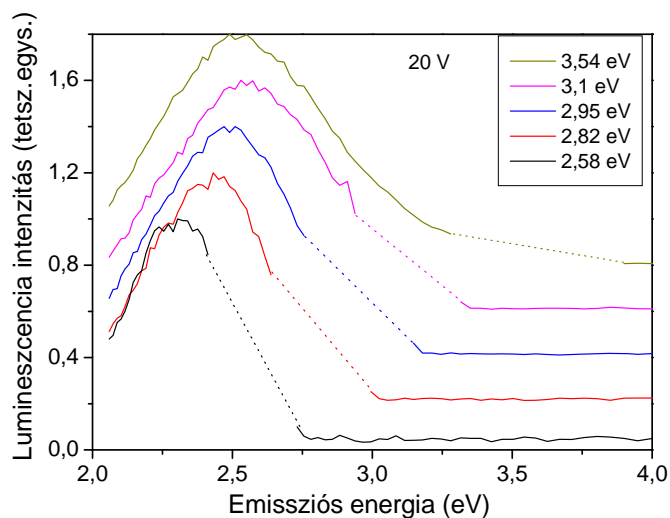


5.1.5.C-D.ábra: Az 50 V önfeltöltődési feszültség mellett benzol plazmából leválasztott a-C:H réteg 3D gerjesztési-emissziós spektrumai

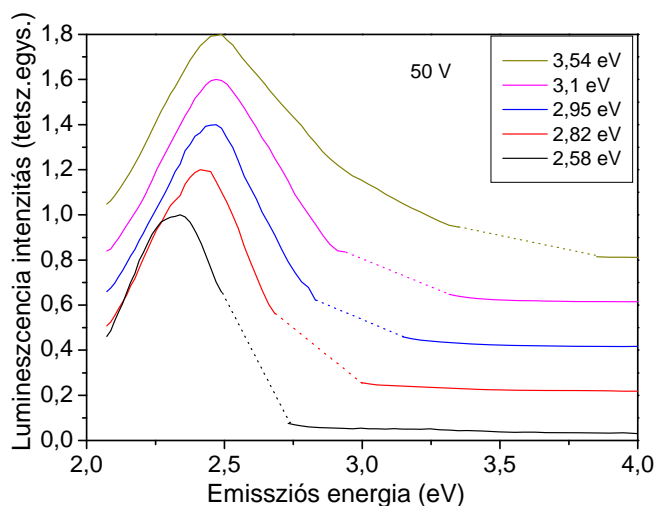


5.1.5.E-F.ábra: A 250 V önfeltöltődési feszültség mellett benzol plazmából leválasztott a-C:H réteg 3D gerjesztési-emissziós spektrumai

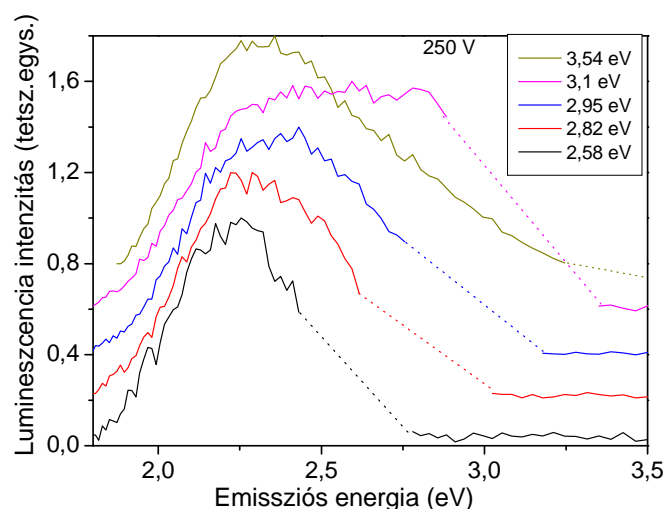
Az emissziós-gerjesztési spektrumok megméréseével lehetőség van arra, hogy megvizsgáljuk az emissziós spektrum változását a gerjesztő fotonenergiával. Az új sávok kifejlődése a gerjesztő fotonenergia növekedésével jól látszik az 50 és a 250 V-os minták spektrumain (5.1.5.ábra). A szemléltetés kedvéért néhány gerjesztő fotonenergiánál (2,58-3,54 eV) bemutatom a lumineszcencia spektrumokat a 20, 50 és 250 V-os mintákra az 5.1.6.-5.1.8. ábrákon. Mivel a gerjesztő energia az emissziós energia tartományába esik, ezért a spektrum kérdéses részét szaggatott vonallal rajzoltam. Nagyon szembevető a spektrumok maximumhelyének és félértékszélességének a változása a gerjesztő energiával, ami a lumineszcencia sáv összetett szerkezetét mutatja.



5.1.6.ábra: A 20 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított a-C:H vékonyréteg különböző gerjesztések mellett felvett emissziós spektrumai

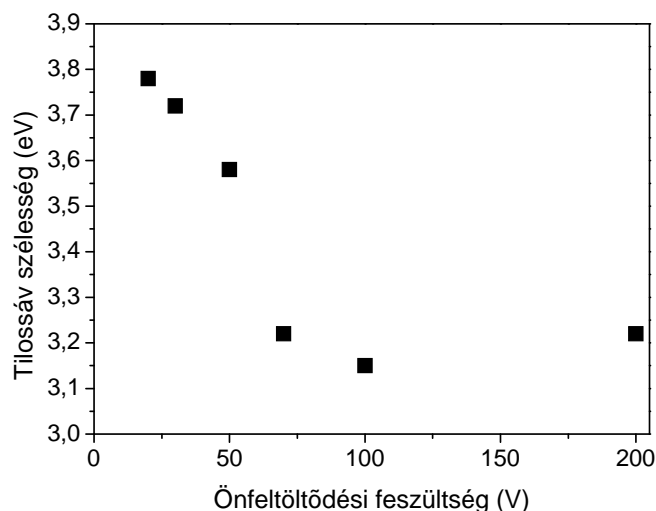


5.1.7.ábra: Az 50 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított a-C:H vékonyréteg különböző gerjesztések mellett felvett emissziós spektrumai



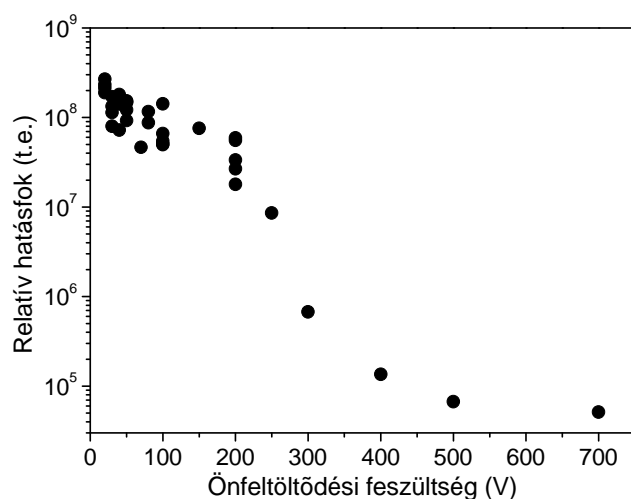
5.1.7.ábra: A 250 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított vékonyréteg különböző gerjesztések mellett felvett emissziós spektrumai

Azok az elektronállapotok, amelyek a fotolumineszcenciában részt vesznek amorf félvezetőkben a sávhatárokhoz közeli, az ún. sávnyúlvány állapotok, amelyek az optikai tilossáv szélességet is meghatározzák. Ellipszometriai méréseket végeztem az  $E_{04}$  meghatározására, az eredményeket az 5.1.9.ábrán mutatom be az önfeltöltődési feszültség ( $U_{SB}$ ) függvényében. Az optikai tilossáv szélesség csökken az önfeltöltődési feszültség növekedésével, ami  $\sim 0,6$  eV-os csökkenés, míg az önfeltöltődési feszültség 20 V-ról 200 V-ra nő. Ha most összevetjük a tilossáv szélességeket és az előzőekben tárgyalt gerjesztési spektrumokat, akkor egyrészt látjuk, hogy a tilossávnál jóval kisebb fotonenergiák is már hatékonyak a lumineszcencia gerjesztésében. Ugyanakkor a lumineszcencia intenzitás nem csökken drasztikusan a tilossávnál nagyobb gerjesztő energiáknál, ez majd csak 5 eV közelében figyelhető meg. Tehát nem állapítható meg közvetlen kapcsolat a gerjesztési spektrum fotonenergia tartománya és a tilossáv szélesség között.



5.1.9.ábra: A benzol plazmából előállított a-C:H rétegek tilossáv szélességének változása az önfeltöltődési feszültséggel

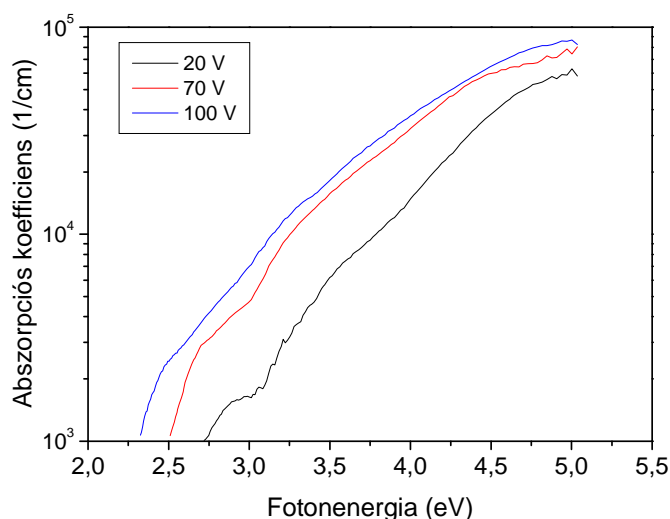
A kibocsátott fény spektrális eloszlása mellett annak intenzitása ugyancsak fontos jellemzője a fotolumineszcenciát mutató anyagoknak. A benzol plazmából előállított a-C:H vékonyrétegek integrális lumineszcencia intenzitásának változását vizsgáltam az önfeltöltődési feszültség, mint paraméter függvényében. Az integrális lumineszcencia intenzitás értékeket abszorpcióra korrigáltam, így megkaptam a relatív hatásfokot. A méréseket 20-700 V önfeltöltődési tartományban előállított mintákon végeztem. Az 5.1.10. ábrán megadott eredmények a relatív hatásfok közel négy nagyságrendnyi csökkenését mutatják a vizsgált mintasorozaton. A relatív hatásfok ilyen mértékű csökkenése hatékony nemsugárzó átmenet valószínűségének a növekedésével függhet össze.



5.1.10. ábra: A lumineszcencia relatív hatásfokának változása az önfeltöltődési feszültséggel a-C:H vékonyrétegek esetén

A nemsugárzó rekombinációs folyamat mechanizmusának felderítésére a lumineszcencia integrális intenzitásának a változását olyan fizikai mennyiség függvényében kellene vizsgálni, amellyel a sugárzó és nemsugárzó átmenetek közvetlen kapcsolatban vannak. Ez a mintára jellemző belső paraméter a sávhatárok közelében található elektronállapotok koncentrációja. Ezek az állapotok a részben, vagy erősebben lokalizált  $\pi$  és  $\pi^*$  elektronállapotok. Ezen állapotok koncentrációja a 2.4.3. összefüggés alapján határozza meg az abszorpciós koefficiensre. Ezért tehát az abszorpciós koefficiensre, mint a mintára jellemző belső paraméterre kell áttérnünk.

Optikai vizsgálataink azt mutatták, hogy az önfeltöltődési feszültség növekedésével csökken a minták tilossáv szélessége (5.1.9. ábra) és eltolódik az abszorpció a kisebb fotonenergiák felé. Ez azt jelenti, hogy ugyanannál a fotonenergiánál megnő az abszorpciós koefficiens a nagyobb előfeszültségnél leválasztott mintákra. Az 5.1.11. ábrán mutatom be a 20, 50 és 100 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított rétegek abszorpciós spektrumait, amelyeket az ellipszometriás mérések eredményeiből kaptam.

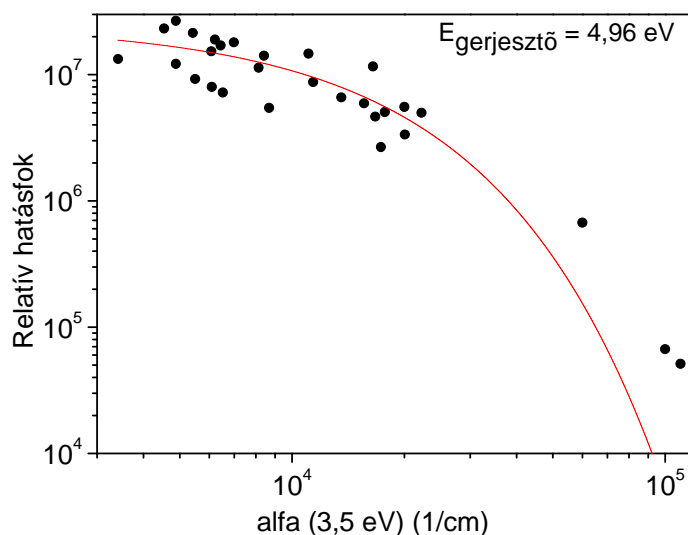


5.1.11.ábra: A 20, 50 és 100 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított rétegek abszorpciós spektrumai

Az 5.1.12.ábrán a lumineszcencia relatív hatásfokának változását ábrázoltam az abszorpciós koefficiens függvényében. A nemsugárzó átmenet szempontjából olyan fotonenergiánál érdekes az abszorpciós koefficiens és rajta keresztül az optikai állapotsűrűség, amely a gerjesztő fotonenergia és a kibocsátott fény fotonenergiája közé esik. Ezért választottam az ábrázolásnál a 3,5 eV energiához tartozó optikai abszorpciót, amelynek függvényében ábrázoltam a relatív hatásfokot (5.1.12. ábra). Fontos hangsúlyozni, hogy mind a lumineszcencia, mind pedig a kérdéses fotonenergiánál az abszorpció az a-C:H



vékonyrétegek elektron állapotsűrűségében a sávnyúlványt alkotó  $\pi$  és  $\pi^*$  állapotokon keresztül megy végbe. Az önfeltöltődési feszültség növekedésével az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok száma és így a  $\pi$ - $\pi^*$  állapotossűrűség is nő. Feltételezhető, hogy ezzel függ össze a nemsugárzó átmenet valószínűségének a növekedése is.



5.1.12. ábra: A lumineszcencia relatív hatásfokának változása az abszorpcióval a-C:H vékonyrétegek esetén

Az 5.1.12. ábrán levő mérési pontok exponenciális függést mutatnak az abszorpciós koefficiens függvényében. Tehát olyan nemsugárzó rekombinációs modellt kell keresnünk, mely kvalitatíve leírja a relatív hatásfok csökkenését. A következőkben három lehetséges nemsugárzó rekombinációs mechanizmust tárgyalok, amely átmenetek a legvalószínűbbek az a-C:H vékonyrétegeknél.

Multifonon emisszió esetén a nemsugárzó rekombináció sebessége a következő egyenlet segítségével írható fel [86]:

$$P_{NR} (s^{-1}) = 10^{13} \left( \frac{2a_H}{a_{B1}^*} \right)^3 \exp \left( \frac{-\Delta E}{\hbar\omega_0} \right), \quad (5.1.2.)$$

ahol  $\hbar\omega_0 \approx 0,37$  eV a lokalizált C-H rezgésnek megfelelő fonon energia,  $\Delta E \approx 2,3$  eV az exciton energia,  $a_H \approx 1 \text{ \AA}$ , a lyuk rádiusz,  $a_{B1}^* \approx 6 \text{ \AA}$  az exciton rádiusz. Az exciton rádiuszt a következő formula alapján számoltam:

$$a_B^* = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{\mu^* e^2}, \quad (5.1.3.)$$



ahol  $\mu^* \approx m_e^* \approx 0,25m_e$  a redukált tömeg és  $\epsilon$  a dielektromos állandó, mely  $\epsilon = 3$  polimerszerű a-C:H filmre. Ekkor a becsült Bohr-rádusz értéke  $a_B^* \approx 6 \text{ \AA}$ .

A számolást elvégezve a multifonon emisszió révén történő nemsugárzó átmenetnél az élettartamra 1 ns érték adódik, mely túl nagy érték a kísérletileg mért lumineszcencia élettartamhoz képest, ami 50-200 ps. Tehát a multifonon emisszió révén történő nemsugárzó átmenetnek nagyon kicsi a valószínűsége. Ennek igazolására alacsony hőmérsékletű méréseket is végeztem. A lumineszcencia intenzitásban bekövetkező 8-10 %-os növekedés kísérleti bizonyítéka annak, hogy a nemsugárzó mechanizmusok közül nem a multifonon emisszió a domináns.

Másik lehetséges nemsugárzó mechanizmus a korábban már javasolt sávnnyúlvány modell [55]. E modell lényege, hogy az elektron a fotogenerált lyuk párjától alagutazással átmegy egy nemsugárzó centrumhoz és ott nemsugárzóan rekombinálódik. Feltételezve, hogy a mért optikai állapotsűrűség azonos a nemsugárzó hibacentrum sűrűséggel és azt, hogy mind a hibacentrumok, mind a fotogenerált töltéshordozók véletlenszerű eloszlást mutatnak, akkor a fotolumineszcencia hatásfok annak a valószínűsége, hogy egy adott pont körül az  $R_C$  kritikus sugáron belül nincs defektcentrum:

$$\frac{Y}{Y_0} = e^{\left(\frac{-4\pi}{3} R_C^3 N_{opt}\right)}, \quad (5.1.4.)$$

ahol  $N_{opt}$  az optikai állapotsűrűség és  $R_C$  a kritikus sugár. Az  $R_C$  kritikus sugár az  $R_0$  Bohr-rádiusszal és a  $\tau_{sug}$  sugárzó élettartammal a következő módon függ össze:

$$\frac{2R_C}{R_0} = \ln(\nu_0 \tau_{sug}). \quad (5.1.5.)$$

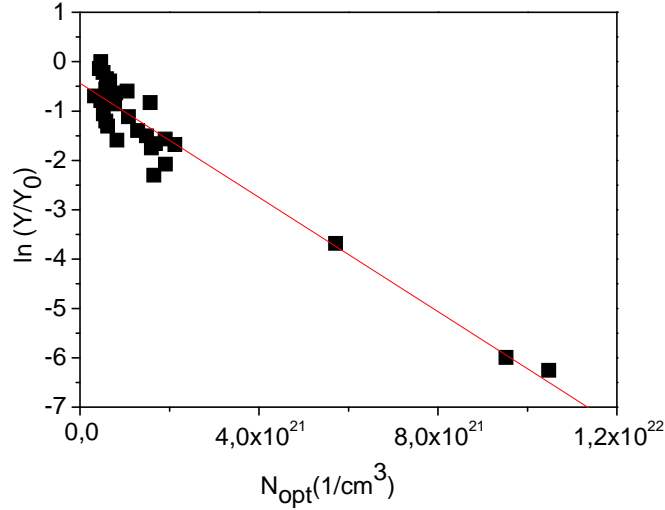
Átalakítva az 5.1.4. egyenletet a következő összefüggéshez jutunk:

$$\ln\left(\frac{Y}{Y_0}\right) = \frac{-4\pi}{3} R_C^3 N_{opt}. \quad (5.1.6.)$$

Ahhoz, hogy ez az összefüggés a kísérleti eredményekkel összevethető legyen az 5.1.12. ábra helyett a relatív hatásfokot az optikai állapotsűrűség függvényében kell megadni. Az optikai állapotsűrűséget az optikai abszorpcióból a következő összefüggés alapján számolhatjuk:

$$N_{opt} = \int \frac{\alpha(E) dE}{K E Q_0^2 f}, \quad (5.1.7.)$$

ahol  $K Q_0^2 f = 3 \cdot 10^{-18}$ . A kapott  $N_{opt}$  értékek az  $N_{opt} = 4 \cdot 10^{20} - 1,3 \cdot 10^{22} \text{ 1/cm}^3$  tartományba esnek. Az 5.1.6. kifejezést ábrázolva megkapjuk az 5.1.13. ábrát.



5.1.13. ábra: A relatív hatások logaritmusának változása az optikai állapotsűrűséggel

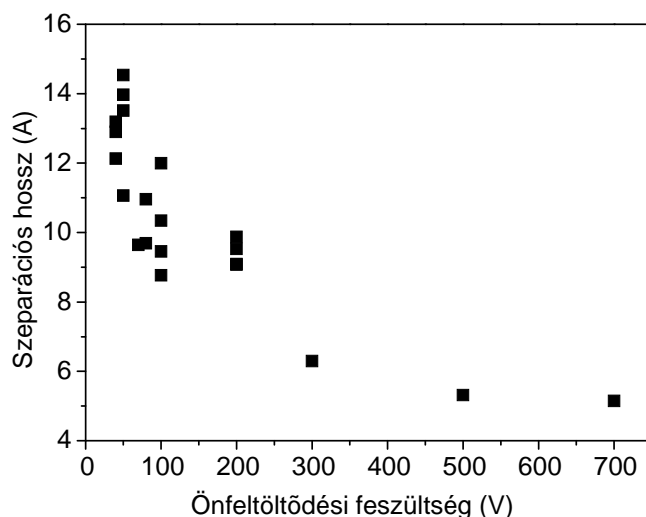
Elvégezve az 5.1.13. ábrán levő mérési pontok illesztését egy egyenessel  $R_C$ -re  $5,2 \text{ \AA}$ -t kapunk. Feltételezve továbbá, hogy  $v_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  és  $\tau_{\text{sug}} = 1 \text{ ns}$ , az 5.1.5. egyenletből az  $R_0$  Bohr-rádiusz számolható. Habár a kísérleti eredmények illeszthetők a sávnnyúlványban történő elektron alagutazással végbemenő nemsugárzó átmenet segítségével, a kapott Bohr-rádiusz ( $1,13 \text{ \AA}$ ) rendkívül kicsi, ezért nem várható, hogy ez a folyamat lenne a domináns nemsugárzó mechanizmus. Ugyanis hidrogénszerű modellt alkalmazva az exciton rádiusz  $a_B^* \approx 6 \text{ \AA}$ , mint azt már az előzőekben leírtam.

Lehetséges nemsugárzó rekombináció, amelyet butánból készült a-C:H mintasorozaton végzett mérések igazolni látszanak [86], a csapdázott excitonszerű pár sugárzó rekombinációja helyett a konstans energiánál történő alagút átmenet egy nemsugárzó, torzult hibahelyhez. Lényegében ez az excitonszerű elektron-lyuk pár disszociációja, amikor az (1) helyen levő elektron-alagutazással az ugyanolyan energiánál található akceptor helyre (2) megy át, ahol nemsugárzón rekombinálódik. Az elektron hullámfüggvény térbeli kiterjedését definiálja az  $a_{B1}^*$  és  $a_{B2}^*$ . A  $P_{1 \rightarrow 2}$  átmeneti valószínűség függ az  $E_{\text{em}}$  emissziós energiánál levő  $\pi$ -kötésű akceptor helyhez történő átlagos alagutazási távolságtól  $\langle R \rangle \approx N(E_{\text{em}})^{-\frac{1}{3}}$  [86]:

$$P_{1 \rightarrow 2}(R) = K \varepsilon^{\frac{1}{2}} E_{\text{em}} 3(a_{B1}^*)^5 (a_{B2}^*)^{-3} \times \exp\left(\frac{-2(R - 3a_{B1}^*)}{a_{B2}^*}\right), \quad (5.1.8.)$$

amely fennáll, ha  $R > (3a_{B1}^*)$ . Az 5.1.8. egyenlet az  $R$  helyszeparációnak exponenciális függvénye, ami azt mutatja, hogy az exciton disszociációs mechanizmus összhangban lehet az

5.1.12. ábrán bemutatott lumineszcencia intenzitás csökkenéssel. Számoljuk ki az optikai állapotsűrűségből az átlagos helyszeparációt a különböző önfeltöltődési feszültség mellett előállított mintákra. Először meghatározzuk az optikai állapotsűrűséget az 5.1.7. egyenlet alapján. Majd a kapott értéket visszaírva az  $\langle R \rangle \approx N(E_{em})^{-\frac{1}{3}}$  egyenletbe kifejezzük R-t. Az átlagos helyszeparációra kapott értékeket az 5.1.14. ábrán tüntettem fel.



5.1.14. ábra: A szeparációs hossz változása az önfeltöltődési feszültséggel

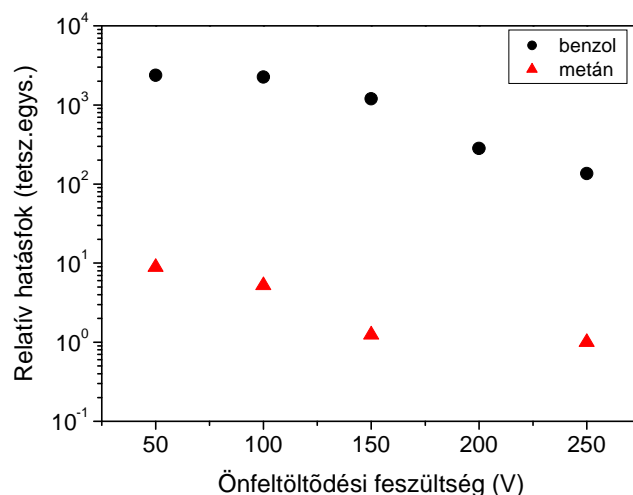
Az optikai állapotsűrűségből számolt R szeparáció a leválasztási feszültség növekedésével csökken, ami megnöveli a nemsugárzó átmenet valószínűségét az (5.1.8.) egyenletnek megfelelően. Ezen szeparáció értékek azonban nem elégítik ki az  $R > (3a_{B1}^*)$  feltételt. Ez feltehetően annak köszönhető, hogy a Bohr-rádiusz számolása során az  $\epsilon=3$  dielektromos állandót használtam, mely kis önfeltöltődési feszültségeknél készült mintákra teljesül csak. Továbbá a redukált tömeg megadásánál is egy közelítő értéket használtam. Így a Bohr-rádiuszra megadott 6 Å érték csak becslés. Ennek ellenére azt mondhatjuk, hogy a javasolt modell képes magyarázni a lumineszcencia intenzitás csökkenését az önfeltöltődési feszültséggel. Szerves anyagokban ugyanis a donor és akceptor molekulák közti kölcsönhatás által okozott nemsugárzó energiatranszfer:

a. Rövidtávú elektron kicserélődési kölcsönhatás: 6-15 Å

b. Hosszútávú dipól-dipól kölcsönhatás: 20-60 Å

A lumineszcencia hatékonyságának a tárgyalását a benzol plazmából és metán plazmából azonos paraméterek mellett előállított néhány minta relatív hatásfokának összevetésével szeretném befejezni. Az 5.1.15. ábrán láthatók az 50 és 250 V  $U_{SB}$  tartományban előállított mintákra az eredmények. A benzol plazmából előállított rétegek több

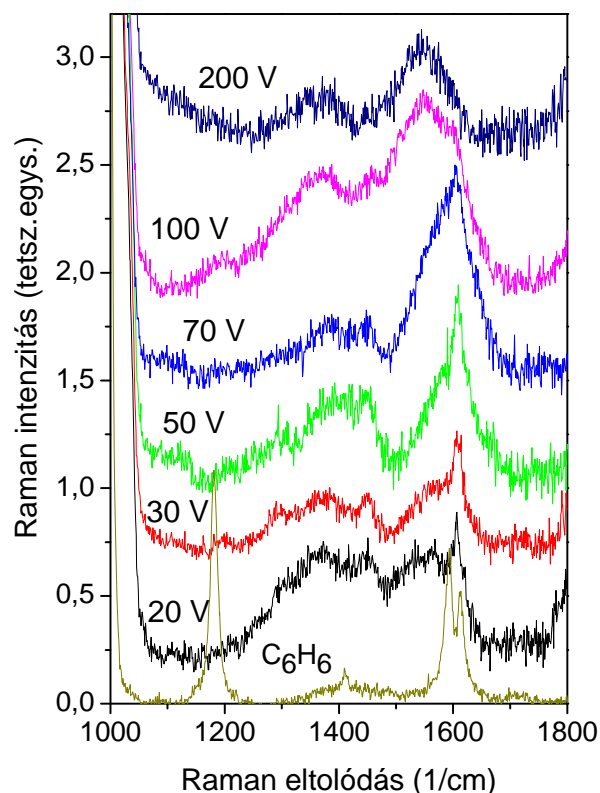
mint két nagyságrenddel jobban emittálnak a metán plazmából leválasztottakhoz viszonyítva. Ez főként azzal kapcsolatos, hogy a vékonyrétegben jelenlevő aromás gyűrűk erősebb lokalizációt eredményeznek és így nagyobb a sugárzó átmenetek valószínűsége.



5.1.15. ábra: A benzolból és a metánból különböző önfeltöltődési feszültségek mellett készült a-C:H vékonyrétegek relatív hatásfokának összehasonlítása

Az előzőekben láttuk, hogy mind a lumineszcencia, mind pedig az emissziós hatásfok változása szoros kapcsolatban van a  $\pi$  elektronállapotokkal. Az  $sp^2$  kötésű helyeken térbelileg lokalizált excitonszerű pár sugárzó rekombinációja eredményezi a fény kibocsátását, míg az exciton elektronjának az alagutazása az ugyanolyan energiánál levő nemsugárzó akceptor hibahelyhez a lumineszcencia intenzitásának a csökkenését eredményezi. A nemsugárzó akceptor hibahelyként a deformált  $sp^2$  kötéshelyek szerepelhetnek, amelyek koncentrációja várhatóan nő az önfeltöltődési feszültséggel, annak eredményeként, hogy maguknak az  $sp^2$  kötéshelyeknek a száma nő a növekvő önfeltöltődési feszültséggel.

A lumineszcencia szerkezeti hátterének megértéséhez meg kell vizsgálni az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok kötésviszonyait, térbeli elrendeződését, valamint ennek változását az önfeltöltődési feszültség függvényében. Az amorf szén vékonyrétegek Raman szórési spektrumát főként az  $sp^2$  hibridizációjú kötéshelyek határozzák meg, ezért 785 nm gerjesztő lézernyalábot használva meghatároztam a benzol plazmából készült mintasorozat Raman szórési spektrumát. Az 5.1.16. ábrán a 20 V és a 200 V önfeltöltődési tartományban készült mintasor Raman szórési spektrumai láthatók.



5.1.16. ábra: A 785 nm gerjesztéssel mért Raman szórási spektrumok a benzolból (18,5 Pa) különböző önfeltöltődési feszültségek mellett leválasztott a-C:H vékonyrétegek és a kiinduló anyagként szolgáló benzol esetén (—)

A kisebb  $U_{SB}$ -nél leválasztott minták spektrumai nagyon összetettek, a keskeny, intenzív szórási csúcsok mellett kisebb intenzitású sávok ülnek rá egy szélesebb háttérre. Ezért e spektrumok analízisét nem lehet egyszerűen csak az amorf szenekeknél szokásosan használt D és G szórási sávok analízisével elvégezni. A molekulyszerű szerkezetre utaló éles csúcsok mellett széles eloszlást mutató szerkezeti elemek jelenlétét is mutatják a spektrumok. Az  $1605\text{ cm}^{-1}$ -nél levő keskeny csúcs a benzol dublettjéből keletkezik, amikor a benzol szubsztituált származékai alakulnak ki. Az  $1448$ ,  $1288$  és  $1190\text{ cm}^{-1}$ -nél megfigyelhető sávok szintén szubsztituált benzolhoz rendelhetők. A naftalin és antracén gyűrű nyújtórezgése  $1370$ - $1390\text{ cm}^{-1}$  illetve  $1385$ - $1415\text{ cm}^{-1}$  frekvenciáknál adnak szórási hozzájárulást. Az önfeltöltődési feszültség növelésével a szórási csúcsok száma csökken és inkább széles sávok kialakulása figyelhető meg. Az  $1605\text{ cm}^{-1}$ -nél levő keskeny szórási sáv a kisebb hullámszámok felé kiszélesedik, ami a benzol gyűrűk egyre nagyobb mértékű deformációját mutatja. A  $100\text{ V}$ -nál és annál nagyobb önfeltöltődési feszültségnél már két domináns szórási sáv figyelhető csak meg, amelyek nagyobb méretű  $sp^2$  gyűrűs klaszterek nyújtó (G sáv) és

lélegző (D sáv) módusának rezgéseirez rendelhetők, valamint az  $sp^2$  konjugált láncok szórásának tulajdoníthatók.

A vékonyrétegek kötősszerkezete összetett, így nincs lehetőség arra, hogy az egyes lumineszcencia sávokat egy-egy konkrét szerkezeti elemhez rendeljük. A különböző méretű kondenzált aromás, valamint a szubsztituált benzol gyűrűk jelenléte képes magyarázni az emisszió széles spektrális eloszlását. Az önfeltöltődési feszültség növekedésekor a benzol gyűrű szétesése rövidebb láncokká az ultraibolya emisszió felerősödésének a szerkezeti háttere. A tilossáv szélességének csökkenése az önfeltöltődési feszültséggel a Raman szórás alapján azzal magyarázható, hogy egyrészt nő a benzol gyűrűk deformációja, ami a  $\pi-\pi^*$  energiaszeparációt csökkenti, másrészt pedig a nagyobb méretű klaszterek (gyűrűk vagy láncok) kialakulásával magyarázható. A gyűrűs szerkezetek deformációja növeli azon centrumok számát, amelyek a nemsugárzó rekombinációban akceptor nívókként vesznek részt.

## Összefoglalás:

Meghatároztam a benzol plazmából 20 és 200 V tartományba eső önfeltöltődési feszültségek mellett előállított a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciájának spektrális eloszlását és az emissziós sávot szétbontottam összetevő sávokra. Megállapítottam, hogy a minták 4,96 eV-tal gerjesztett emissziós spektrumainak súlypontja a kisebb energiák felé tolódik és az összetevő sávok intenzitásarányai változnak az önfeltöltődési feszültség növelésével. Gerjesztési spektroszkópiával igazoltam az összetevő sávok létét. Meghatároztam a minták tilossáv szélességét, amely csökken az önfeltöltődési feszültséggel. Megmutattam azonban, hogy a fotolumineszcencia sáv súlypontjához tartozó fotonenergia nem skálázódik a minták tilossáv szélességével. A gerjesztési spektrumok meghatározásával megmutattam, hogy azok maximumához tartozó fotonenergia csökken az önfeltöltődési feszültség növelésekor, de jóval kisebb mértékben, mint a tilossáv szélesség. Mindez arra enged következtetni, hogy a benzol plazmából leválasztott minták fotolumineszcenciája molekulyszerű viselkedést mutat. A Raman szórási spektrumok analízisével a lumineszcencia spektrális tartományának a lehetséges szerkezeti hátterére (eredetére) következtettem.

Nagy számú mintasorozat vizsgálatával, a 10-700 V önfeltöltődési feszültség ( $U_{SB}$ ) tartományában, igazoltam, hogy a lumineszcencia relatív hatásfoka jó közelítéssel exponenciálisan csökken az önfeltöltődési feszültség növekedésével. Az exponenciális függés fennáll, ha az  $U_{SB}$  helyett bevezetjük a gerjesztési (4,96 eV) és az emissziós (2-3 eV) energia közti fotonenergiához (3,4 eV) tartozó abszorpciós koefficiens értékeket. Különböző nemsugárzó rekombinációs csatornákat megvizsgálva megmutattam, hogy a legvalószínűbb nemsugárzó átmenet az excitonszerű elektron-lyuk pár disszociációja az elektron alagutazása révén egy ugyanolyan energiánál levő akceptor helyhez. Az illesztésből meghatározott helyszeparáció  $R \approx 5-16 \text{ \AA}$  értéknek adódott.

## **5.2. A rétegvastagság változásának hatása a benzol plazmából készült a-C:H vékonyrétegek lumineszcenciájára**

Egy amorf anyag szerkezetében - amely eltér az ideális kristályos szerkezettől – eleve belső feszültségek alakulnak ki, amelyek növekedése és esetleges szerkezeti módosulás is várható, ha növeljük a filmek rétegvastagságát. Ez az elgondolás inspirálta azon kutatásainkat, melyek során tanulmányoztuk, hogy van-e és, ha van, akkor milyen hatással van a rétegvastagság növekedése az a-C:H filmek atomi kötősszerkezetére és ezen keresztül a fotolumineszcencia jellemzőkre és az optikai tilossáv szélességre [96].

Az 5.2.1. táblázatban megadott mintasorozatokra vonatkozó eredményeket mutatom be ebben a fejezetben. A minták rétegvastagságát ellipszometriás mérési eredményeknek Cauchy-féle illesztéséből számoltam abban a fotonenergia tartományban, ahol a minta már átlátszó. Az 5.2.1.a-d. ábrákon a négy különböző önfeltöltődési feszültségnél készült vastagságsorozatok fotolumineszcencia spektrumai láthatók 4,96 eV gerjesztő fotonenergiánál. A spektrumokat egységre normálva mutatom be, hogy az alakjuk könnyebben összevethető legyen. Az intenzitásviszonyokkal majd később foglalkozom. A 4,96 eV gerjesztő fotonenergiánál az optikai abszorpciós koefficiens  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  nagyságrendű a négy különböző önfeltöltődési feszültségnél előállított mintákra. Ez jó közelítéssel azt jelenti, hogy a gerjesztő fény 100 nm rétegvastagságon csökken e-ad részére, amit a lumineszcencia intenzitás analízisének kell majd figyelembe venni. Azt viszont észre kell venni, hogy amíg a vékony minták teljes vastagságban gerjesztve vannak, addig a vastag mintáknál a film szabad felületéhez közeli tartomány van csak gerjesztve.

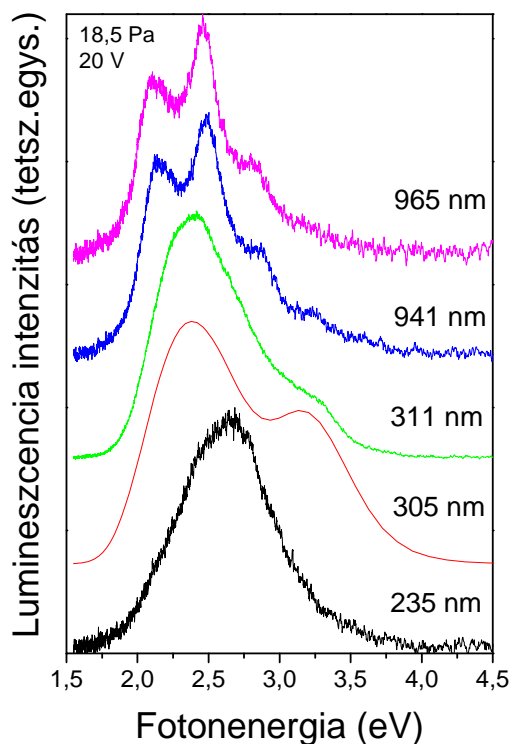


5.2.1. táblázat: Benzol plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegek előállítási paraméterei, rétegvastagsága, tilossáv szélessége és a fotolumineszcencia spektrum súlypontjához tartozó fotonenergia

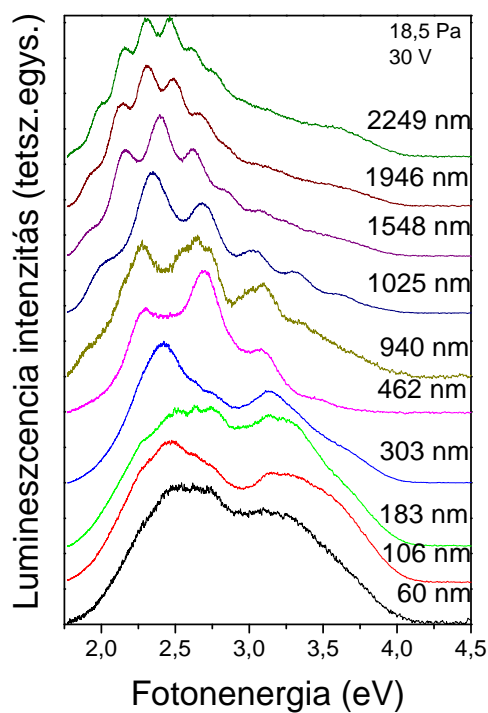
Minta	Önfeltöltődési feszültség (V)	Rétegvastagság (nm)	Tilossáv (eV)	Súlyponti energia (eV)
ACH <sub>2</sub>	-20	235	3,94	2,49
ACH <sub>4</sub>		305	3,83	2,44
ACH <sub>5</sub>		311	3,76	2,43
ACH <sub>36</sub>		780	3,62	2,39
ACH <sub>37</sub>		941	3,57	2,34
ACH <sub>38</sub>		965	3,56	2,33
ACH <sub>6</sub>	-30	60	3,76	2,64
ACH <sub>7</sub>		106	3,7	2,63
ACH <sub>8</sub>		183	3,82	2,61
ACH <sub>39</sub>		303	3,74	2,58
ACH <sub>40</sub>		462	3,68	2,56
ACH <sub>41</sub>		940	3,55	2,48
ACH <sub>42</sub>		1025	3,46	2,46
ACH <sub>43</sub>		1367	3,46	2,46
ACH <sub>44</sub>		1548	3,51	2,45
ACH <sub>45</sub>		1946	3,46	2,44
ACH <sub>46</sub>		2249	3,35	2,42
ACH <sub>14</sub>	-50	86	3,79	2,69
ACH <sub>16</sub>		239	3,75	2,64
ACH <sub>47</sub>		512	3,62	2,58
ACH <sub>48</sub>		638	3,42	2,47
ACH <sub>49</sub>		1001	3,29	2,42
ACH <sub>50</sub>		1151	3,27	2,4
ACH <sub>22</sub>	-100	111	3,15	2,25
ACH <sub>23</sub>		204	3,24	2,35
ACH <sub>24</sub>		235	3,15	2,39
ACH <sub>25</sub>		422	3,37	2,41

Az ábrák alapján a lumineszcencia spektrumoknak szembeűnő változása az emittált fény interferenciájának megfigyelhetősége a rétegvastagság növekedésével. Ez egyrészt igazolja a rétegek kiváló planparallel voltát, másrészt mutatja, hogy az emittált fényre eléggé áteresztők a minták. Kivételt képeznek e tekintetben a 100 V-nál leválasztott rétegek, melyeknél már elég nagy a lumineszcencia fény elnyelése ahhoz, hogy az interferencia szerkezet észrevehető legyen a vastagabb rétegeken. Habár az interferencia eléggé dominálja a vastag mintákon a spektrumokat, azért a lumineszcencia spektrum alapvető változásai a rétegvastagság növekedésével jól követhetők. Mind a 30 V-nál, mind pedig az 50 V-nál előállított legvékonyabb mintákon a lumineszcencia spektrum nagyon széles eloszlást mutat,

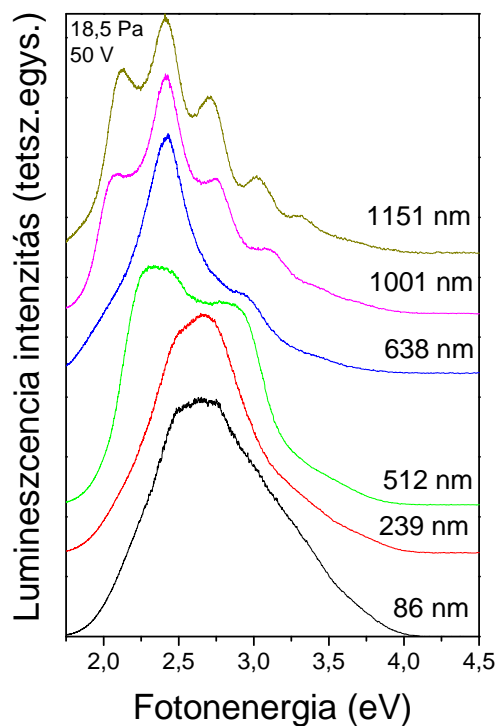
ugyanakkor a 100 V-os mintákban az emissziós sáv kiszélesedése a legvékonyabb mintán a legkisebb. A spektrumok, amint erről az előző fejezetben már részletesen írtam, összetettek, több komponens sávból állnak. A rétegvastagság növekedésével az ultraibolya emisszió fokozatosan csökken a 20, 30 és 50 V-os mintákban, míg a 100 V-os mintákban ellentétes irányú a változás. Így ez nem magyarázható az ultraibolya fény növekvő elnyelésével a vastagabb mintákon. Könnyen belátható ez abból is, hogy az UV tartományban az emittált fény interferenciája még az 1025 nm vastagságú mintán is látható a 30 V-os sorozatnál.



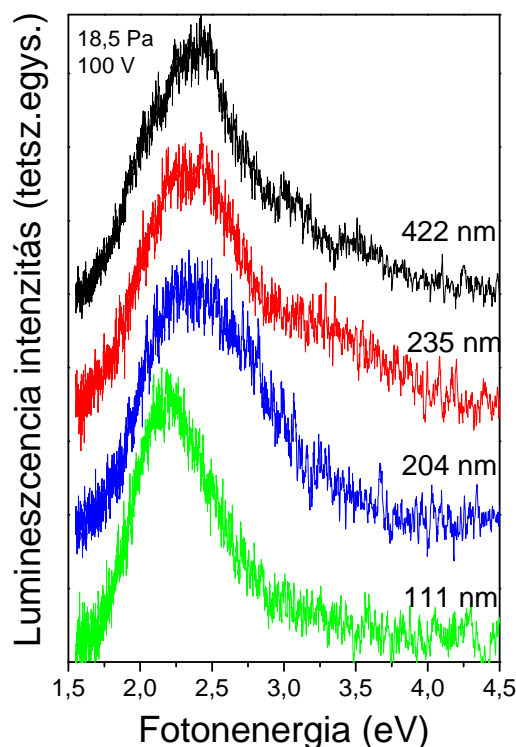
5.2.1.a. ábra: A 4,96 eV-tal gerjesztett fotolumineszcencia spektrális eloszlásának változása a rétegvastagság függvényében a 20 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított a-C:H vékonyrétegekre



5.2.1.b. ábra: A 4,96 eV-tal gerjesztett fotolumineszcencia spektrális eloszlásának változása a rétegvastagság függvényében a 30 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított a-C:H vékonyrétegekre

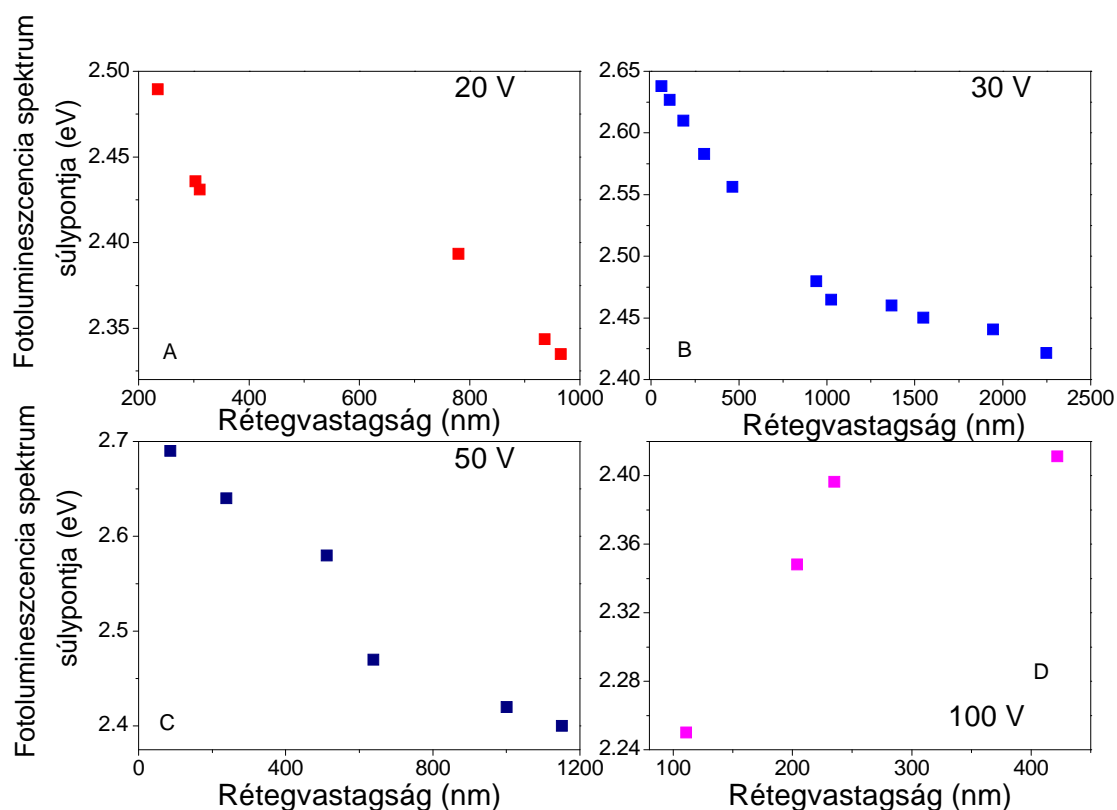


5.2.1.c. ábra: A 4,96 eV-tal gerjesztett fotolumineszcencia spektrális eloszlásának változása a rétegvastagság függvényében az 50 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított a-C:H vékonyrétegekre



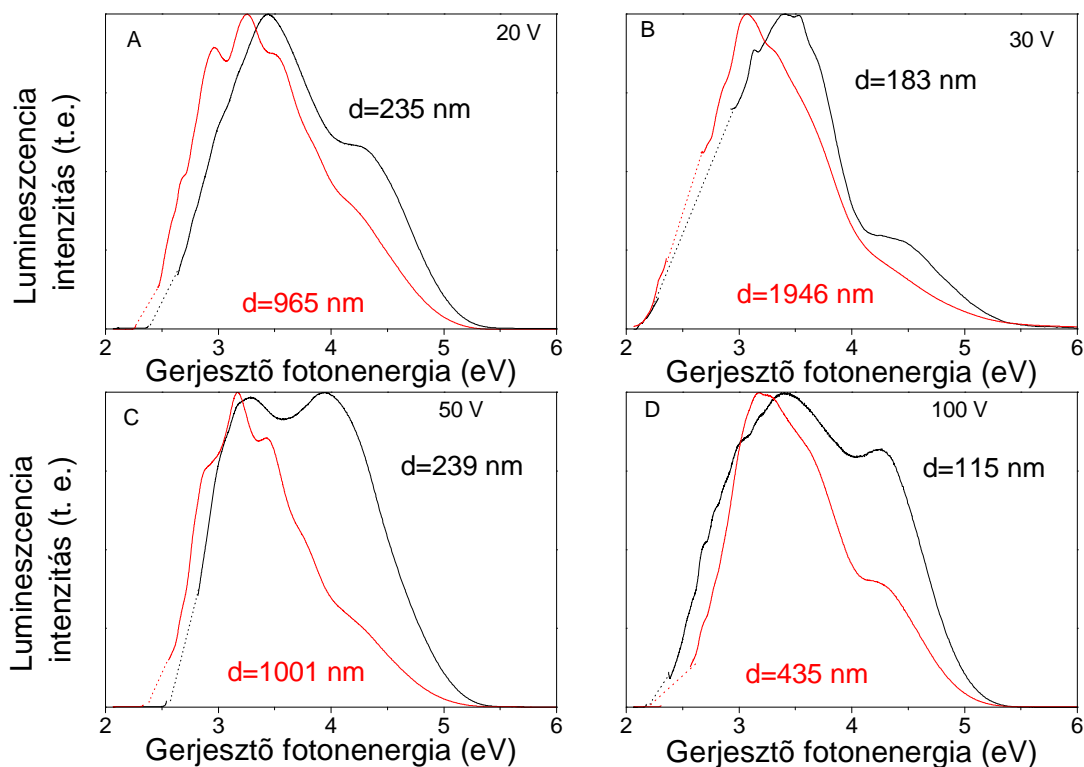
5.2.1.d. ábra: A 4,96 eV-tal gerjesztett fotolumineszcencia spektrális eloszlásának változása a rétegvastagság függvényében a 100 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított a-C:H vékonyrétegekre

A spektrum alakjának változása mellett ugyancsak szembeűnő változás az emisszió maximumának eltolódása a kisebb energiák felé a 20, 30 és 50 V-os mintasorozatoknál, ugyanakkor a 100 V-os mintasornál a nagyobb fotonenergiák felé. A lumineszcencia fény interferenciája egy kissé megnehezíti a spektrum maximumhelyének meghatározását, ezért célszerűbb inkább a kibocsátott fény spektrális eloszlásának súlypontjáról beszélni, amit az előző fejezetben leírt módon, az 5.1.1.egyenlet alapján határoztam meg és az 5.2.2. ábrán mutatok be. Az ábrából világosan látszik, hogy valamennyi mintasornál változik a lumineszcencia spektrum súlypontjának pozíciója a rétegvastagsággal a kisebb fotonenergiák felé tolódik el a 20, 30 és 50 V önfeltöltődési feszültségnél készűlt mintasorokon, míg a 100 V-nál készűlt sorozatnál a nagyobb fotonenergiák felé. A legnagyobb változás, 0,29 eV, az 50 V-os mintasorozaton figyelhető meg, a 20 V-os sornál 0,1 eV, míg a 30 V-os sornál 0,22 eV. Igaz ugyan, hogy a 20 V-os sornál a legvékonyabb minta 235 nm, azonban a változás tendenciájából extrapolálva az érték nő ugyan, de még akkor is a legkisebb marad.



5.2.2. ábra: A fotolumineszcencia spektrum súlypontjának változása a rétegvastagsággal a 18,5 Pa nyomás és 20 – 100 V önfeltöltődési feszültség mellett leválasztott a-C:H vékonyrétegek esetén

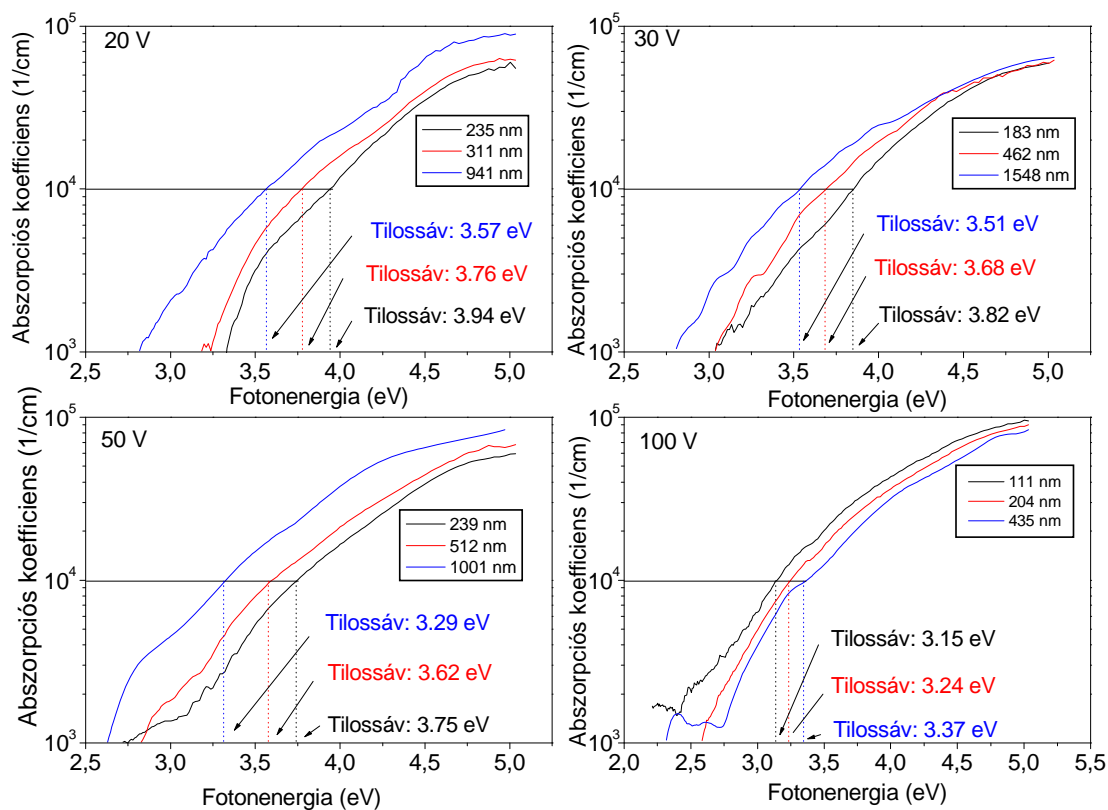
A fotolumineszcencia spektrális eloszlásának az előzőekben leírt változása azt sugallja, hogy a rétegvastagság növekedésével megváltozik az elektronállapot sűrűség energia szerinti eloszlása. Ezért megmértem a mintasorozatok fotolumineszcenciájának gerjesztési spektrumait és az optikai abszorpciót és az utóbbiból meghatároztam az  $E_{04}$  tilossáv szélességeket. Az 5.2.3. ábrán mindegyik önfeltöltődési feszültségnél egy vékony és egy vastag mintára bemutatom a gerjesztési spektrumokat, melyeket a lumineszcencia spektrumok súlypontjához tartozó fotonenergiáknál mértem. A gerjesztési spektrumokat, hogy alakjuk és energetikai helyzetük összevethető legyen, egységre normálva adtam meg. A gerjesztési spektrumokon jelentős modulációt okoz az emittált fény interferenciája, ennek ellenére azonban a gerjesztési spektrum változása a rétegvastagsággal jól látszik. A gerjesztési spektrum maximumához tartozó fotonenergia a rétegvastagság növelésével csökken mind a négy önfeltöltődési feszültségnél leválasztott mintára. A csúcspozíció változása a legkisebb ( $\sim 0.2$  eV) a 20 V-os és 100 V-os mintára, míg a legnagyobb ( $\sim 0.4$  eV) az 50 V-os mintán.



5.2.3. ábra: A fotolumineszcencia gerjesztési spektrumai a különböző önfeltöltődési feszültségeknél előállított vékony és vastag mintákra a lumineszcencia spektrum súlypontjához tartozó fotonenergiánál mérve:

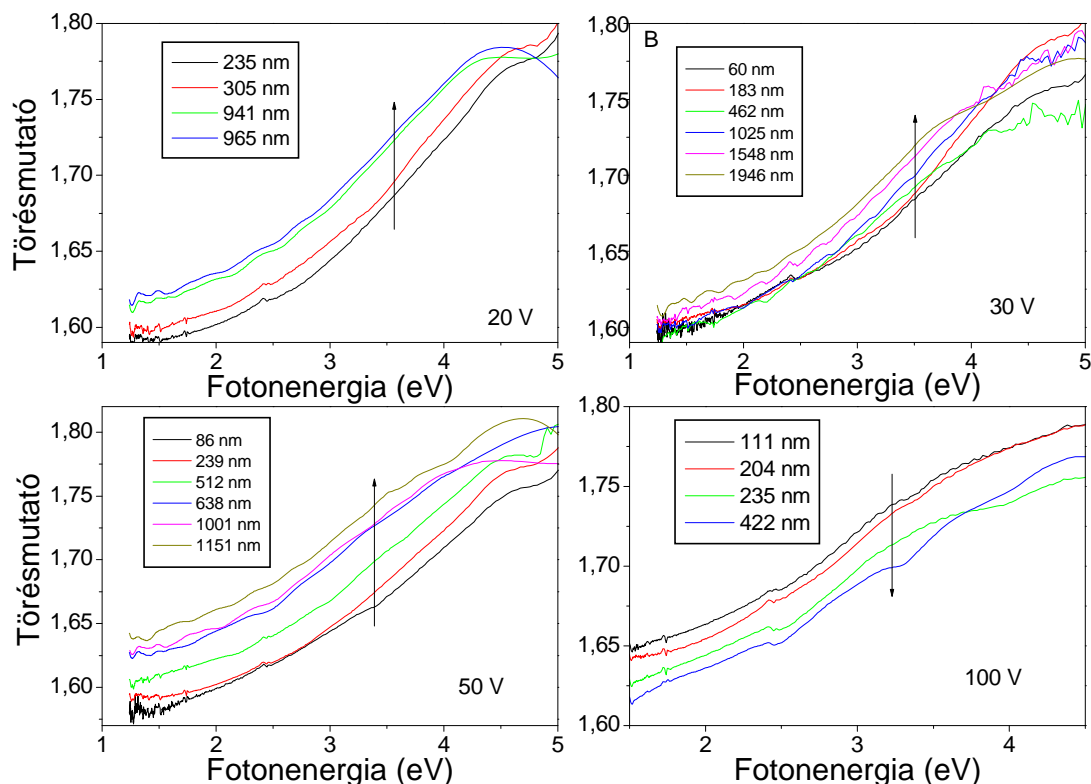
- (A) 2,48 eV-nál a 235 nm vastag rétegre; 2,34 eV-nál az 965 nm vastag rétegre
- (B) 2,61 eV-nál a 183 nm vastag rétegre; 2,44 eV-nál az 1946 nm vastag rétegre
- (C) 2,64 eV-nál a 239 nm vastag rétegre; 2,42 eV-nál az 1001 nm vastag rétegre
- (D) 2,25 eV-nál a 115 nm vastag rétegre; 2,41 eV-nál az 435 nm vastag rétegre

Foglalkozunk most a rétegek optikai tulajdonságaival. Először is az optikai abszorpciót mutatom be a különböző önfeltöltődési feszültség mellett készült mintasorokra az 5.2.4. ábrán. Minden mintasorra három különböző vastagságot választottam azért, hogy reprezentáljam a változást. A 20, 30 és 50 V-os mintáknál a rétegvastagság növekedésével nő az abszorpció, míg a 100 V-os mintasornál csökken. Az ábrákon feltüntettem még a minták optikai tilossáv szélességét is, melyet amorf anyagoknál a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  abszorpciós koefficienshez tartozó fotonenergia értéknél adnak meg.



5.2.4.ábra: Az abszorpciós koefficiens függése a rétegvastagságtól a 18.5 Pa nyomás és 20 – 100 V önfeltöltődési feszültség mellett készült a-C:H mintáknál

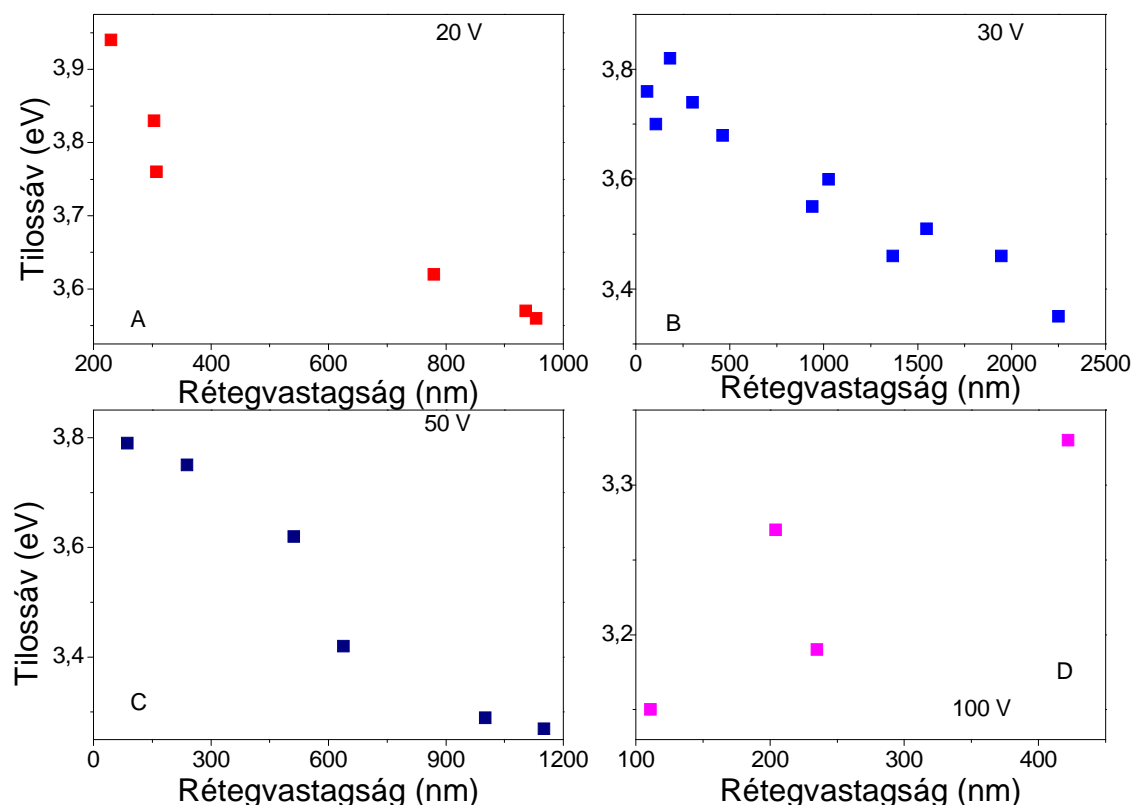
Az 5.2.5. ábrán mind a négy mintasor esetén néhány minta törésmutatóját mutatom az 1-5 eV fotonenergia tartományban. A nyilak mutatják a rétegvastagság növekedését. Látható, hogy a rétegvastagság növekedésével a 20, 30 és 50 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított minták esetén nő a törésmutató, míg a 100 V önfeltöltődési feszültség mellett készült mintasornál éppen az ellenkezője történik.



5.2.5.ábra: A törésmutató függése a rétegvastagságtól a 18,5 Pa nyomás és 20 – 100 V önfeltöltődési feszültség mellett készült a-C:H mintáknál

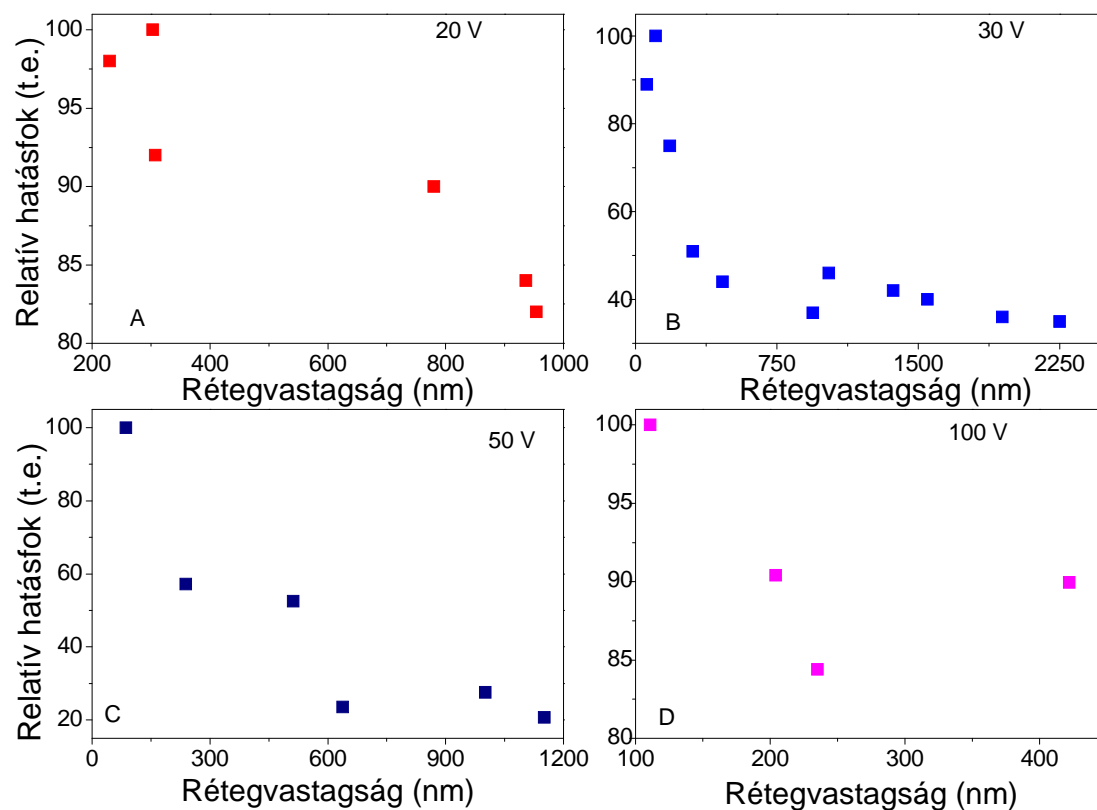
Ezután nézzük meg a tilossáv szélességnek rétegvastagsággal való változását. Az 5.2.6. ábrán a vizsgált négy mintasorra látható az  $E_{04}$  függése a filmek vastagságától. Az  $E_{04}$  változásának tendenciája hasonló, mint a fotolumineszcencia spektrumé, ami egy kicsit meglepő, mert inkább azt várnánk, hogy a gerjesztési spektrum és az  $E_{04}$  viselkedik hasonló módon a rétegvastagság növekedésével. A tilossáv változása elég jelentős, 0,38 eV a 20 V-os, 0,41 eV a 30 V-os, míg 0,52 eV az 50 V-os mintasorozatra. Ezek az értékek azonban rendre nagyobbak a lumineszcencia spektrum súlyponti energiájának a változásánál. A 100 V-os mintánál nő a tilossáv szélesség a vastagsággal és a növekedés mértéke jó közelítéssel megegyezik a lumineszcencia súlyponti energiájának a növekedésével (0,18 eV, illetve 0,16 eV).





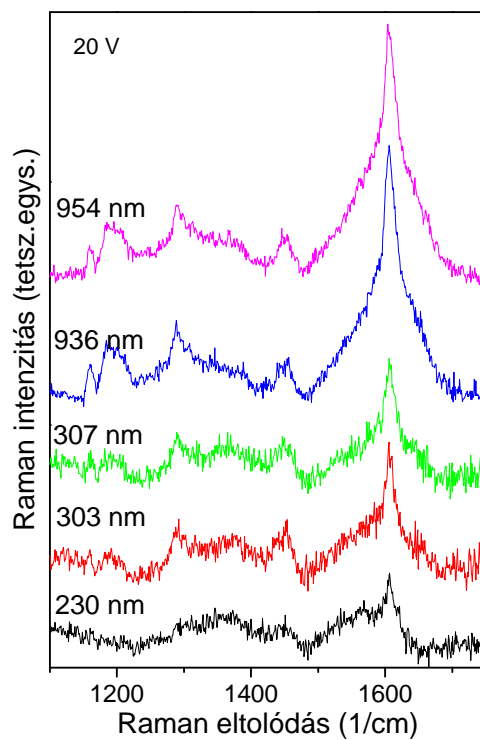
5.2.6.ábra: A tilossáv szélességének függése a rétegvastagságtól a 18,5 Pa nyomás és 20 – 100 V önfeltöltődési feszültség mellett készült a-C:H mintáknál

A lumineszcencia és gerjesztési spektrumoknak, valamint a tilossáv szélességnek a változása egyaránt a  $\pi$ - $\pi^*$  elektron állapotsűrűségnek a módosulását jelzik a rétegvastagság növekedésével. Az előző fejezetben már láttuk, hogy a lumineszcencia intenzitás érzékeny a  $\pi$ - $\pi^*$  állapotsűrűség változására. Ezért megvizsgáltuk, hogyan változik lumineszcencia relatív hatásfoka a rétegvastagsággal a tanulmányozott mintasorozatoknál. A relatív hatásfokot a 4,96 eV fotonenergiával gerjesztett lumineszcencia spektrumoknál számoltam. Az eredményeket az 5.2.7. ábrán mutatom be. Az összes vizsgált mintasorozatra igaz, hogy a rétegvastagság növekedésével csökken a lumineszcencia relatív hatásfoka. A legkisebb a változás a 100 V-os mintasoron, míg közel ötödére csökken a relatív hatásfok az 50 V-nál leválasztott rétegnél, amikor a rétegvastagság 86 nm-ről 1151 nm-re nő. A lumineszcencia relatív hatásfokának ez a csökkenése arra utal, hogy az a-C:H filmek rétegvastagságának növelésekor megnő a nemsugárzó átmenetek valószínűsége.

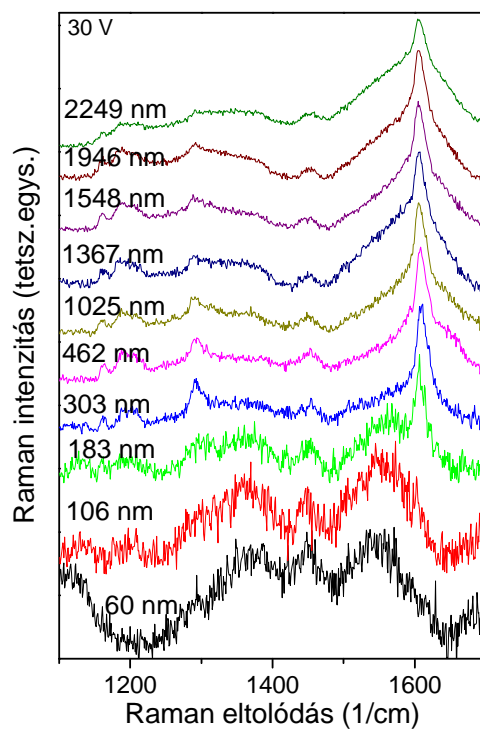


5.2.7. ábra: A lumineszcencia relatív hatásfokának változása a rétegvastagsággal a 18,5 Pa nyomás és 20 – 100 V önfeltöltődési feszültség mellett készült a-C:H mintáknál

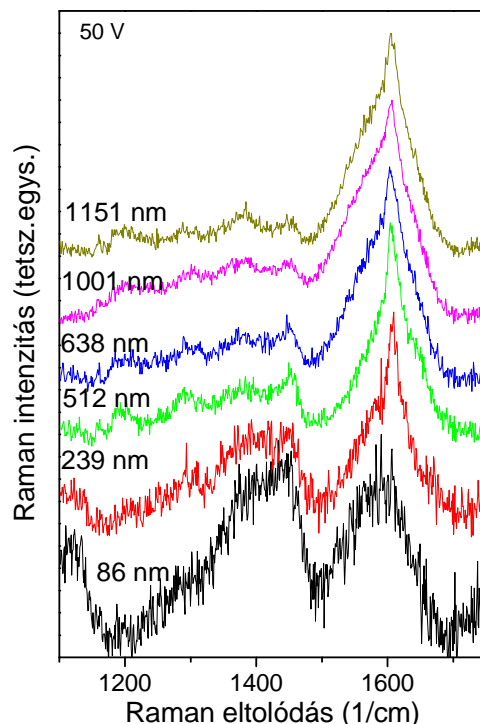
Abból kiindulva, hogy a  $\pi$ - $\pi^*$  elektronállapotok az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomoktól származnak, ezek kötésviszonyainak a rétegvastagsággal való változásából várhatunk magyarázatot a kísérleti megfigyeléseinkre. Amint azt már láttuk, a Raman szórás spektroszkópia jól használható az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok kötésviszonyainak a felderítésére. Az 5.2.8.a-d. ábrákon mutatom be a 785 nm-es gerjesztéssel mért Raman szórás spektrumokat a négy különböző önfeltöltődési feszültségnél készült mintasorozatra.



5.2.8.a. ábra: A 18,5 Pa és 20 V önfeltöltődési feszültség mellett leválasztott a-C:H rétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman spektrumai



5.2.8.b. ábra: A 18,5 Pa és 30 V önfeltöltődési feszültség mellett leválasztott a-C:H rétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman spektrumai

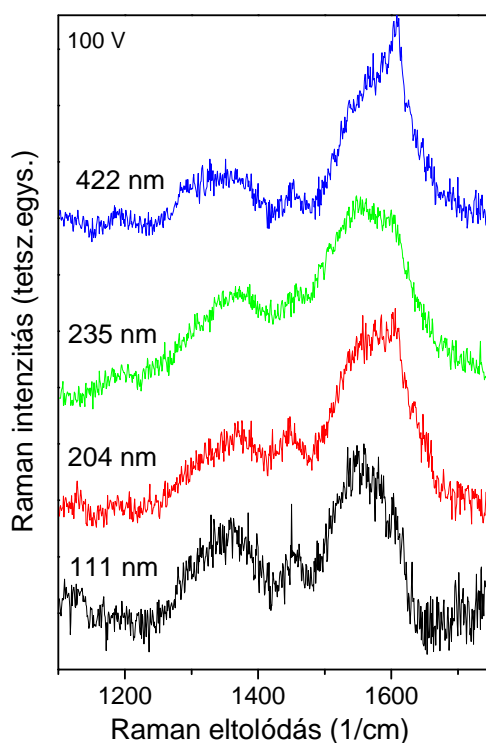


5.2.8.c. ábra: A 18,5 Pa és 50 V önfeltöltődési feszültség mellett leválasztott a-C:H rétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman spektrumai

Az a-C:H-ra jellemző D ( $1380\text{ cm}^{-1}$ ) és G ( $1550\text{ cm}^{-1}$ ) sáv mindegyik minta spektrumában megfigyelhető, azonban a D sáv hullámszám-tartományában további szórési csúcsok is láthatók. Az  $1290$  és  $1380\text{ cm}^{-1}$  hullámszámoknál található csúcsok nagy valószínűséggel az  $\text{sp}^3\text{-CH}_2$  és  $\text{sp}^3\text{-CH}_3$  csoportok C-H deformációs rezgéseirez rendelhetőek. A spektrumban látható néhány kis intenzitású, keskeny csúcs ( $1160$ ,  $1190$ ,  $1450$  és  $1607\text{ cm}^{-1}$ ) a szubsztituált benzol rezgéseinek felel meg, ezek közül a legintenzívebb ( $1607\text{ cm}^{-1}$ ) az aromás benzol C=C nyújtó rezgése. A 20, 30 és 50 V önfeltöltődési feszültség mellett leválasztott rétegek Raman spektrumaiban látható változások meglehetősen hasonlóak.

Először foglalkozunk a  $\sim 100\text{ nm}$ -es, vagy annál vékonyabb mintákkal. Az jól látható, hogy a D sáv szórési tartományában az intenzitás összemérhető a G sáv szórési tartományában jelentkező intenzitással. E két szórési sáv intenzív jelenléte az  $\text{sp}^2$  hibridizációjú szénatomok gyűrűs klaszterekbe történő rendeződését mutatja. A G sáv pozíciójából ( $1570\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) az is megállapítható, hogy a gyűrűs klaszterek kisebb méretűek és rövid, konjugált láncok is hozzájárulhatnak a szóráshoz. A  $100\text{ nm}$ -nél vastagabb mintákon a legszembetűnőbb változás a molekulyszerű keskeny szórési csúcsok megjelenése, amely a különböző mértékben szubsztituált benzol gyűrűkhöz rendelhető. E keskeny sávok megjelenésével együtt az amorf szénre jellemző D szórési csúcs tartományában lecsökken az

intenzitás. A G sáv intenzívebbé válik és mind a három mintasoron (20, 30 és 50 V) jól látható a kis frekvenciájú oldal felerősödése. E változások az  $sp^2$  hibridizációjú szénatomok gyűrűs klaszterekbe történő rendeződésének a visszaszorulását jelzik a rétegvastagság növekedésével. A G szórási sáv változása a jelenlevő szubsztituált benzol gyűrűk deformációját ( $\sigma$ - $\pi$  keveredés) és hosszabb konjugált kötésű láncok kialakulását jelzi. A Raman szórás által jelzett szerkezeti változások elképzelhetők azon egyszerű megfontolásból kiindulva, hogy az  $sp^2$  szénatomokat tartalmazó gyűrűs klaszterek a sík szerkezetet preferálják, ami a film rétegvastagságának növekedésével egyre nagyobb feszültséget generál a szomszédságában. E feszültségek könnyen relaxálódnak, ha a gyűrű felnyílásával lánctruktúra alakul ki.



5.2.8.d. ábra: A 18,5 Pa és 100 V önfeltöltődési feszültség mellett leválasztott a-C:H rétegek 785 nm-es gerjesztésű Raman spektrumai

A 100 V-os mintasor spektrumai eltérnek az előzőekben tárgyalt spektrumoktól, de a fő változások hasonlóak. Az eltérést főként az okozza, hogy az épen maradt szubsztituált benzolgyűrűk hányada kevés a mintában, a neki tulajdonítható intenzív C=C nyújtórezgés szórása a G sáv tartományában csupán összetevő vállként figyelhető meg, legjobban a 422 nm vastag rétegen. A legvékonyabb rétegen megfigyelhető intenzív D szórási csúcs és a G sáv pozíciója a gyűrűs klaszterek jelenlétét jelzi. A G sáv több komponensből áll, ezért nehéz

megmondani, hogy a rétegvastagság növelésével milyen irányba tolódik a csúcshelyzet. Abból kiindulva, hogy a D sáv tartományában csökken a szórási intenzitás és a G sáv  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  környéki válla felerősödik, arra következtethetünk, hogy rövidebb láncokból álló szerkezet kialakulása indul el.

A szerkezetnek a rétegvastagság növekedésével bekövetkező módosulásai megváltoztatják az elektronállapotok energia szerinti eloszlását a sávhatárok közelében, mivel az  $sp^2$  szénatomok  $\pi$  kötése adják a sávhatárhoz közeli elektronállapotokat. Amint azt már korábban többször is leírtam a  $\pi$  és  $\pi^*$  elektronállapotok szeparációja (energetikai távolsága) szoros kapcsolatban van az  $sp^2$  szénatomok által alkotott klaszterek méretével, nevezetesen a konjugációs hossz növekedésével csökken az energiatávolság a  $\pi$  és  $\pi^*$  állapotok között. A  $\pi$  és  $\pi^*$  állapotok szeparációját a szerkezet deformációja szintén csökkenti.

A konjugált kettős kötések tartalmazó szénláncok hosszának növekedése, továbbá a gyűrűs szerkezetek deformációja képes magyarázni a tilossáv csökkenését a rétegvastagság növekedésével a 20, 30 és 50 V-os mintasorokon. A tilossáv szélesség csökkenése a 30 V-os mintasoron  $\sim 0,4 \text{ eV}$ , ami összhangban van a Raman szórás jelentős változásával a D és G sáv tartományában. A fotolumineszcencia sáv ugyanezen a sorozaton  $\sim 0,22 \text{ eV}$ -tal tolódik a kisebb energiák tartományába, míg a gerjesztési spektrum maximuma  $\sim 0,25 \text{ eV}$ -tal. Az, hogy a gerjesztési spektrum maximumának eltolódása nem a tilossáv szélességgel skálázódik, arra utal, hogy a kisebb fotonenergiákhoz kapcsolódó optikai átmenetek nem hatékonyak a lumineszcencia gerjesztésében. A lumineszcencia mechanizmusa szerint ugyanis a sugárzóan rekombináldó elektron-lyuk párok generációja és rekombinációja ugyanabban az  $sp^2$  kötések tartalmazó klaszterben történik, vagyis a sugárzó elektron-lyuk pár térbelileg csapdázott a klaszterben. Ezért az emissziós és gerjesztési spektrum maximumának változása várhatóan együtt skálázódik. Ez jó közelítéssel igaz a 20 és 50 V-os mintasorozatokra is. A tilossávnak és a gerjesztési spektrum maximumának az eltérő változása azt is jelzi, hogy a nagyobb méretű klaszterek, ahol megnő az elektron-lyuk pár delokalizációja, kedveznek a nemsugárzó átmeneteknek. A nemsugárzó átmenetek pedig a lumineszcencia intenzitás csökkenését eredményezik összhangban a kísérleti eredményekkel.

A 100 V-os mintasoron a tilossáv  $\sim 0,18 \text{ eV}$ -tal nő és a lumineszcencia súlypontja  $\sim 0,16 \text{ eV}$ -tal tolódik a nagyobb energiák felé. Ez a rétegvastagság növekedésekor a szerkezetben a rövidebb konjugált láncok arányának a növekedésével lehet kapcsolatos. Mivel nő a tilossáv, ezért ez a sugárzó átmeneteknek kedvez. A lumineszcencia intenzitás kis mértékű csökkenése azzal magyarázható, hogy a növekvő rétegvastagság a gyűrűs klaszterek deformációját okozza, ami növeli a delokalizációt és a nemsugárzó átmenetek valószínűségét.

## Összefoglalás:

Meghatároztam a 20, 30, 50 és 100 V önfeltöltődési feszültségek mellett előállított a-C:H rétegvastagság sorozatok fotolumineszcencia spektrumát és megmutattam, hogy az emisszió súlypontja a kisebb fotonenergiák felé tolódik el a rétegvastagság növekedésével a 20, 30 és 50 V önfeltöltődési feszültségnél előállított mintasorozatra, míg a 100 V-os mintasorozatnál a nagyobb fotonenergiák felé tolódik. Megmértem a minták gerjesztési spektrumait, melynek maximuma, hasonlóan az emisszióhoz, a kisebb fotonenergiák felé tolódott növekvő rétegvastagság esetén a 20, 30 és 50 V önfeltöltődési feszültség mellett előállított mintákra. Spektrál ellipszometriai mérésekből meghatároztam a mintasorozatok törésmutatójának diszperzióját és abszorpcióját, továbbá a tilossáv szélességét. Megállapítottam, hogy az abszorpció és a tilossáv szélesség nő a rétegvastagsággal a 20, 30 és 50 V önfeltöltődési feszültségnél előállított mintáknál, míg a 100 V-os mintasornál csökken. Megmutattam továbbá, hogy a 20, 30 és 50 V-os mintasoroknál a minták optikai sűrűsége nő a rétegvastagsággal. Összevetve a gerjesztési spektrum maximumának és a tilossáv szélességnek a minták rétegvastagságával való változását megállapítottam, hogy a gerjesztési spektrum nem követi a tilossáv szélesség változását, hanem a lumineszcencia energetikai pozíciójával skálázódik. Ezzel kísérletileg megerősítettem, hogy a lumineszcencia szempontjából hatékony optikai elnyelés és a sugárzó rekombináció ugyanabban a klaszterben megy végbe.

Kísérletileg igazoltam, hogy az a-C:H filmek rétegvastagságának a növelésével a lumineszcencia relatív hatásfoka csökken. Raman szórási mérésekkel igazoltam, hogy a rétegvastagság növelésekor először a gyűrűs szerkezetek deformációja következik be, majd néhány kötés megszakadásával konjugált kettős kötések tartalmazó láncok alakulnak ki. E szerkezeti módosulás lehetővé teszi a rétegek laza szerkezetének a tömörödését, ugyanakkor kedvez a fotogenerált töltéshordozók nemsugárzó rekombinációjának azáltal, hogy akceptorszerű hibahelyeket generál.

### 5.3. Fotolumineszcencia és Fabry-Perot rezonancia erősítés benzol plazmából leválasztott öntartó a-C:H rétegeken

Az öntartó rétegek lumineszcenciáját azon megfontolásból kezdtem el vizsgálni, mert feltételezhetően a hordozóra növesztett rétegek nagyobb belső feszültséggel rendelkeznek, ami egyrészt növeli a nemsugárzó átmenetek számát, másrészt befolyásolhatja a lumineszcencia spektrumot is [97]. Amint majd látni fogjuk a lumineszcencia hatásfok valóban megnő, emellett a lumineszcencia intenzitás növelésének egy másik lehetőségét is tudjuk demonstrálni az öntartó rétegek segítségével. Először az öntartó rétegek lumineszcencia spektrumával és a lumineszcencia hatásfok változásával foglalkozom röviden, majd ezt követően részletesen tárgyalom a lumineszcencia rezonancia erősítését. Az 5.3.1. táblázatban feltüntettem az ebben a fejezetben részletesen tárgyalt minták előállítási paramétereit, rétegvastagságát és tilossáv szélességét.

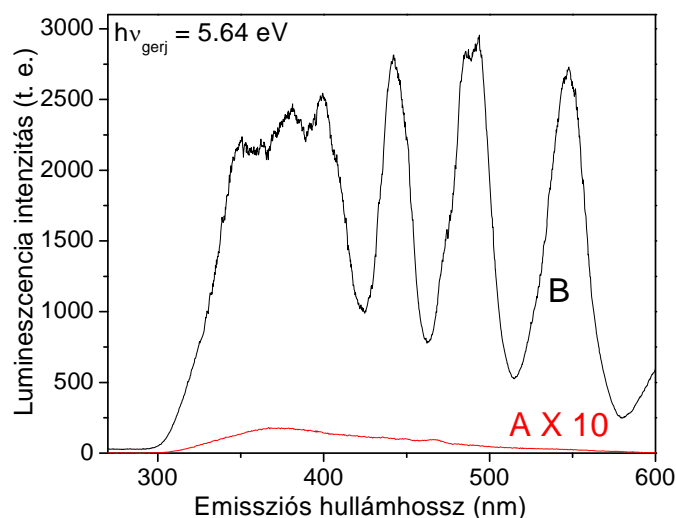
5.3.1. táblázat: A részletesen tárgyalt minták előállítási paramétereit, rétegvastagsága és tilossáv szélessége

Minta	Kiindulási gáz	Nyomás (Pa)	Önfeltöltődési feszültség (V)	Rétegvastagság (nm)	Tilossáv (eV)
ACH <sub>51</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18,5	-40	1083	3,69
ACH <sub>52</sub>			-40	1528	3,56
ACH <sub>53</sub>			-40	2099	3,52

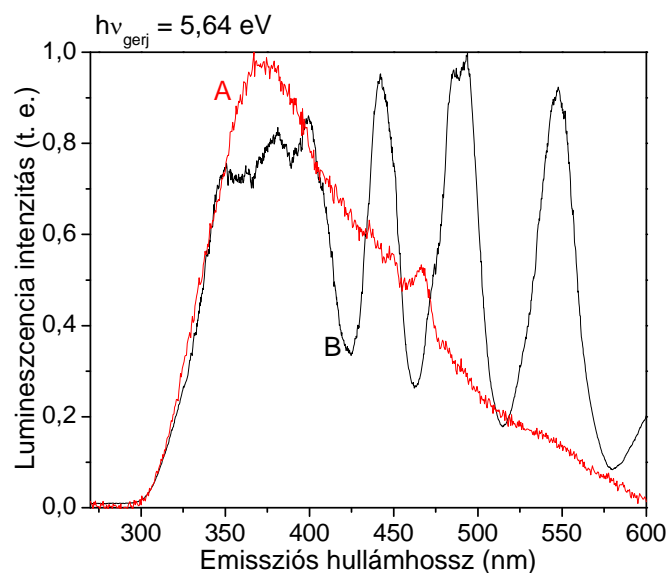
Az 5.3.1. ábrán egy 40 V önfeltöltődési feszültségnél készült vékonyréteg lumineszcencia spektrumát láthatjuk a kristályos szilíciumon levő és az öntartó filmre. A spektrumokat 5,64 eV gerjesztő fotonenergiával mértem és vágószűrő alkalmazásával a gerjesztő fény másodrendjét kiszűrtem a lumineszcencia spektrumból. A vizsgált rétegeknél azért használtam nagyobb gerjesztő fotonenergiát, mint az előző fejezetekben, mert annál jobban teljesül a rezonancia feltétel, minél vékonyabb a gerjesztett tartomány. A hordozón levő réteg lumineszcencia intenzitását a tízszeresére növeltem az ábrán. Látható, hogy az emisszió spektrális eloszlása ugyanazt a széles fotonenergia tartományt fedi át. A leginkább szembetűnő változás a lumineszcencia hatásfokának növekedése az öntartó rétegen és természetesen az erős moduláció a spektrum kis energiájú oldalán. Azért, hogy össze lehessen hasonlítani a két spektrum alakját, az 5.3.2. ábrán egységre normálva tüntettem fel azokat. A



két spektrum szinte teljesen fedi egymást a nagy energiájú oldalon. A spektrális eloszlás tartománya az emisszió kis energiájú oldalán is megegyezik, azonban a moduláció miatt itt a két görbe alakja nehezen vethető össze. Az 5.3.1. és 5.3.2. ábrák alapján feltételezhető, hogy az öntartó rétegben új lumineszcencia centrumok nem alakultak ki, azonban a nemsugárzó átmenetek valószínűsége jelentősen lecsökkent.



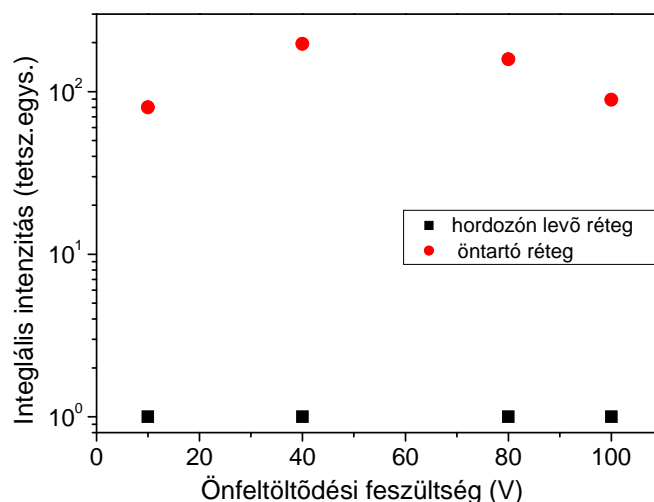
5.3.1. ábra: A 40 V önfeltöltődési feszültségnél előállított a-C:H vékonyréteg fotolumineszcencia spektruma a hordozón levő (A) és az öntartó (B) rétegre



5.3.2. ábra: A 40 V önfeltöltődési feszültségnél előállított a-C:H vékonyréteg egységre normált lumineszcencia spektruma a hordozón levő (A) és az öntartó (B) rétegre

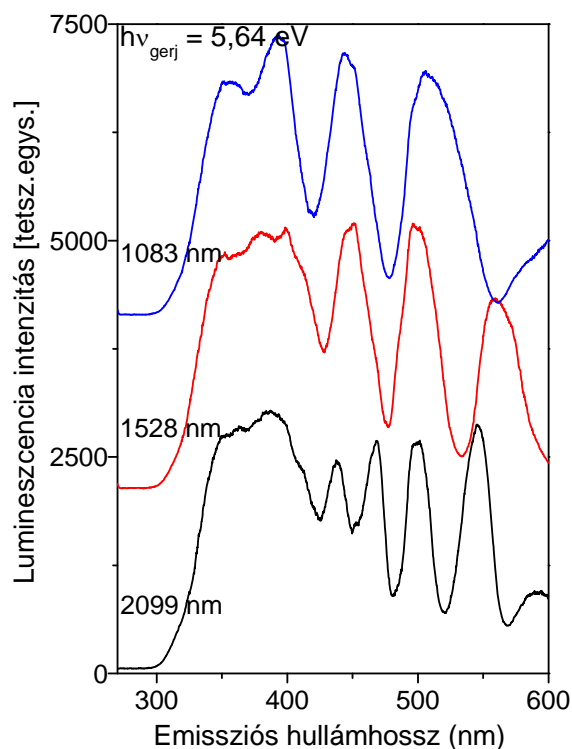
Az 5.3.3. ábrán különböző önfeltöltődési feszültségeknél előállított öntartó és hordozón levő mintapárok integrális lumineszcencia intenzitását hasonlítom össze. Minden mintapár esetén a hordozón levő réteg integrális lumineszcencia intenzitását vettem

egységnek. Látható, hogy az öntartó filmek integrális intenzitása közelítőleg két nagyságrenddel nagyobb, mint a hordozón levőké.



5.3.3. ábra: Az öntartó (•) és a hordozón levő (■) rétegek integrális lumineszcencia intenzitásának összehasonlítása

Foglalkozunk most a lumineszcencia spektrum kis energiájú oldalán megfigyelhető éles modulációval. Ahhoz, hogy tisztázzuk, milyen effektus eredménye a lumineszcencia intenzitás erős modulációja, először is meg kellett vizsgálni, hogy az öntartó minta rétegvastagságának változtatásával hogyan változik a moduláció. Ebből a célból 40 V önfeltöltődési feszültségnél három különböző rétegvastagságú önhordó filmet készítettem és megmértem a lumineszcencia spektrumokat 5,64 eV gerjesztő fotonenergiánál. Az eredményeket az 5.3.4. ábrán tüntettem fel. A minták rétegvastagságának pontos meghatározását később tárgyalom, itt csupán az értékeket adom meg. Az ACH<sub>51</sub> mintára 1083 nm, az ACH<sub>52</sub> mintára 1528 nm, az ACH<sub>53</sub> mintára 2099 nm a rétegvastagság. A maximumok és minimumok sűrűsödnek a rétegvastagság növekedésével, amiből interferencia jelenségre lehet következtetni. Interferencia lehetséges a lumineszcencia és a gerjesztő fényre egyaránt. Ezért megvizsgáltam, hogyan változik a lumineszcencia modulációja, ha változtatom a gerjesztő fény hullámhosszát.

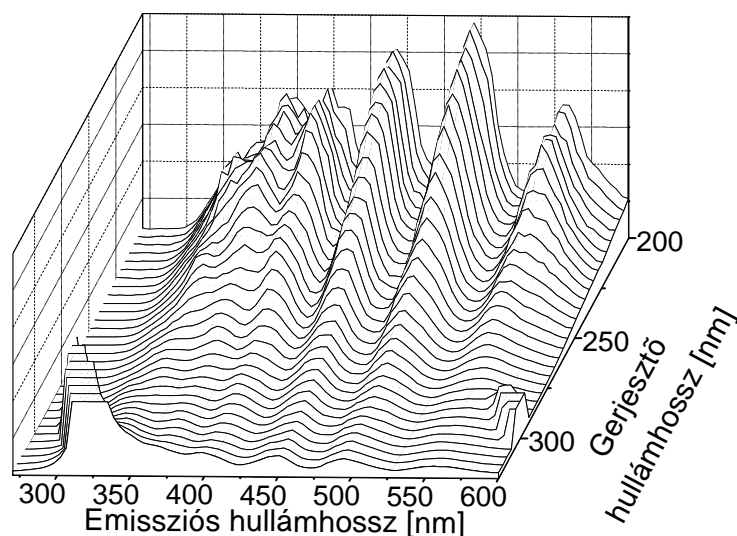


5.3.4. ábra: A 40 V önfeltöltődési feszültségnél előállított, különböző rétegvastagságú a-C:H rétegek 5,64 eV-tal gerjesztett fotolumineszcencia spektrumai

Az 5.3.5. ábrán az  $\text{ACH}_{52}$  öntartó mintán mért háromdimenziós emissziós-gerjesztési spektrum látható a 200-350 nm gerjesztési és a 270-600 nm emissziós hullámhossz tartományban. Az világosan látszik, hogy a gerjesztő hullámhossz változtatásával a moduláció maximum és minimum helyei nem változnak, tehát nem a gerjesztő fény interferenciájáról van szó. Azonban az is megállapítható a háromdimenziós emissziós-gerjesztési spektrumból, hogy a gerjesztő hullámhossz növelésével a moduláció mértéke csökken.

E vizsgálatok alapján arra a következtetésre jutottam, hogy a lumineszcencia fény rezonancia erősítése és gyengítése okozza az emisszió modulációját. Az emittált fény egy része teljes visszaverődést szenved a minta-levegő határfelületről, egy része pedig kilép a rétegből és interferencia révén, az optikai útkülönbségtől függően, az adott hullámhossznál erősítés vagy gyengítés lép fel. A rezonancia feltételek a rétegben annál jobban teljesülnek, minél vékonyabb a réteg, amelyben a lumineszcenciát gerjesztjük. Ez magyarázza a gerjesztő hullámhossztól való függést. Annak pedig, hogy miért csak a lumineszcencia spektrum hosszú hullámhosszú (kis energiájú) oldalán tapasztalható a jelenség az a magyarázata, hogy a minta ebben a fotonenergia tartományban még eléggé átlátszó, tehát önabszorpció révén nem nyeli el a lumineszcencia fényt. Ahogyan nő az abszorpciós koefficiens a fotonenergiával a lumineszcencia fény egyre kisebb hányada lép ki a rétegből és vesz részt az interferenciában.

Az előzőekben vázolt megfontolásokat úgy foglalhatnánk össze, hogy az öntartó rétegen mért fotolumineszcencia erős modulációja a spontán emisszió Fabry-Perot-féle rezonancia erősítése és a rezonátor maga a vékonyréteg.

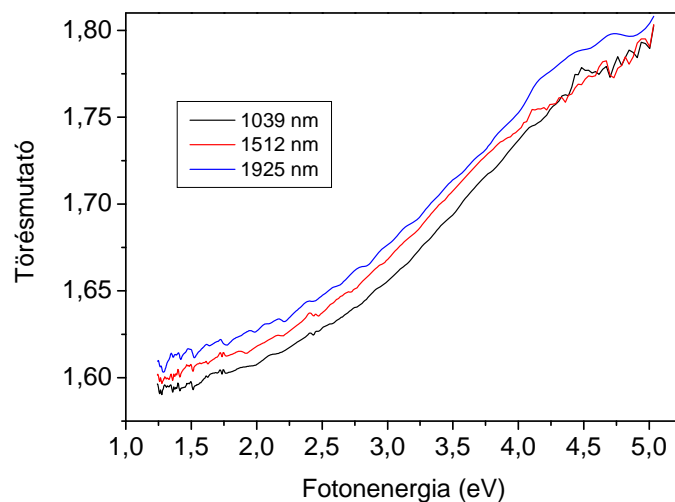


5.3.5. ábra: Az ACH<sub>52</sub> rétegen mért háromdimenziós emissziós - gerjesztési spektrum.

Az előzőekben kifejtett megfontolások optikai mérésekkel történő igazolására a következő módon jutunk el. A spektrál ellipszometria módszerét használva kísérletileg meghatároztam a rezonancia erősítést mutató mintákhoz közeli rétegvastagságú és természetesen ugyanolyan paraméterek mellett előállított öntartó rétegek törésmutatójának diszperzióját és abszorpciós spektrumát. Megmértem a Fabry-Perot rezonanciát mutató minták transzmissziós és reflexiós spektrumát és ezek kiértékeléséhez felhasználtam az ellipszometriás vizsgálatok eredményét abból a célból, hogy meghatározzam a minták rétegvastagságát. Az így kapott rétegvastagság értéket összehasonlítottam azzal a rétegvastagsággal, amelyet a Fabry-Perot-féle rezonancia feltétel alapján kaptam a fotolumineszcencia spektrumok illesztéséből. A két eredmény közeli egyezése kísérleti igazolása annak, hogy valóban Fabry-Perot rezonancia erősítés és gyengítés okozza a lumineszcencia spektrum erős modulációját.

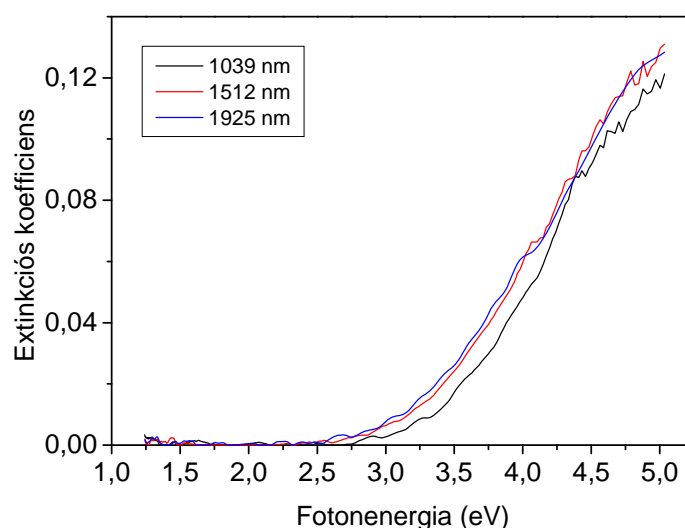
Nézzük most a kísérleti eredményeket. Az 5.3.6. ábra a 40 V-nál előállított három különböző rétegvastagságú minta törésmutatójának diszperzióját mutatja az ellipszometriás mérési eredmények illesztése alapján az 1-5,5 eV fotonenergia tartományban. Megjegyzem csupán, hogy ezeken a görbéken is jól látszik az a-C:H vékonyrétegek optikai tulajdonságainak a változása a rétegvastagsággal. Az 5.3.7. ábrán adom meg az ugyanazon illesztésekből számolt extinkciós koefficiens fotonenergiától való függését és az 5.3.8. ábrán

az előzőek segítségével számított abszorpciós spektrumokat. Itt is utalnék a korábban tárgyalt eredményekre, nevezetesen a tillossáv szélességnek a rétegvastagsággal való változására.

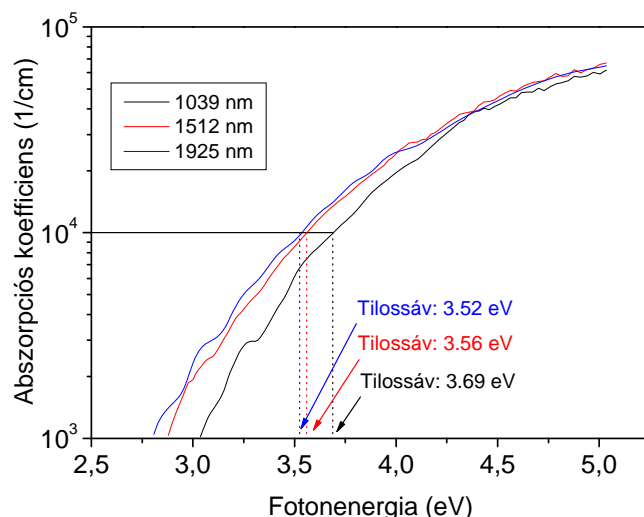


5.3.6. ábra: Spektrárellipszometriai mérésekből meghatározott törésmutató diszperzió a 40 V önfeltöltődési feszültségek mellett leválasztott három különböző rétegvastagságú a-C:H filmre

A spektrárellipszometriai mérési eredmények illesztése úgy történt, hogy először a Cauchy-modell alapján illesztettem a rétegvastagságra azon fotonenergiáknál, ahol a minta átlátszó, majd ezt felhasználva közvetlen n-k illesztést végeztem a két optikai jellemző meghatározására.

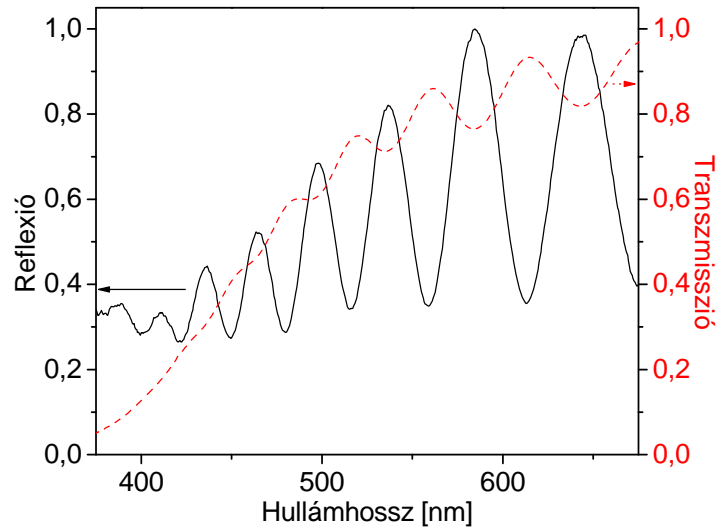


5.3.7. ábra: Spektrárellipszometriai mérésekből meghatározott extinkciós koefficiens értékek fotonenergiától való függése a 40 V önfeltöltődési feszültség mellett leválasztott három különböző rétegvastagságú a-C:H filmre

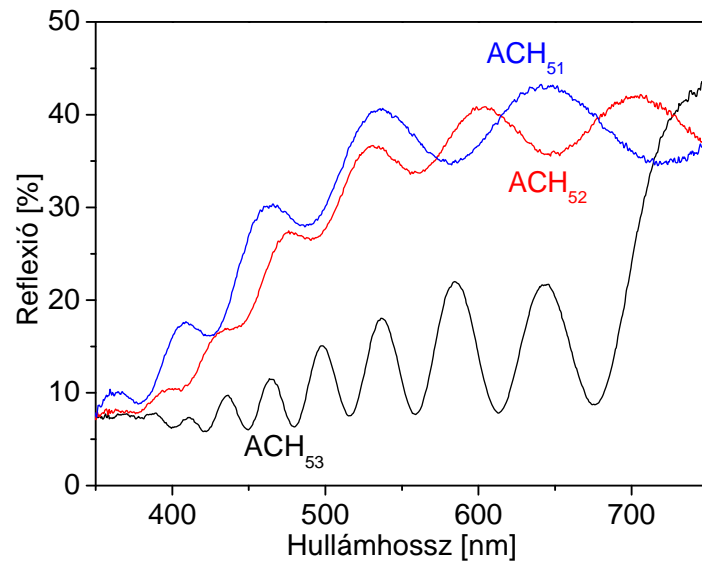


5.3.8. ábra: Spektrárellipszometriai mérésekből meghatározott abszorpciós spektrumok a 40 V önfeltöltődési feszültségek mellett leválasztott három különböző rétegvastagságú a-C:H filmre

Foglalkozunk most a transzmissziós és reflexiós mérési eredményekkel. Az 5.3.9. ábrán a lumineszcencia rezonancia erősítési vizsgálatánál használt legvastagabb minta transzmissziós és reflexiós spektruma látható az 1,8-3,2 eV fotonenergia tartományban. A reflexiót  $8^\circ$  beesési szögnél, a transzmissziót  $0^\circ$  beesési szögnél mértem. A spektrumokból jól látszik a  $\pi$  fázisugrás a transzmisszió és a reflexió között, a kis eltérés a méréskor használt beesési szögek miatt van. A transzmissziós spektrumon a moduláció gyengülése a fotonenergia növekedésével a minta optikai elnyelésének a növekedése miatt van. Ezek a mérési eredmények egyébként összhangban vannak a lumineszcencia erősítés feltételezett magyarázatával. Az 5.3.10. ábrán a három különböző vastagságú rétegen ( $\text{ACH}_{51}$ ,  $\text{ACH}_{52}$  és  $\text{ACH}_{53}$ ) mért reflexiós spektrumok láthatók az 1,5-3,5 eV fotonenergia tartományban. Az interferenciás maximumok-minimumok sűrűsödése az a-C:H filmek vastagságának a növekedésével szembevetendő. A reflexiós és transzmissziós görbékkel meg lehet határozni a minták optikai tulajdonságait és rétegvastagságát [98, 99]. A mérési eredmények kiértékelésekor most azt a megoldást alkalmazom, hogy a spektrárellipszometriai mérésekből meghatározott optikai tulajdonságokat felhasználva az illesztésből a minták rétegvastagságát határozom meg.



5.3.9. ábra: A 40 V mellett leválasztott öntartó ACH<sub>53</sub> rétegnek a transzmissziós (---) és reflexiós (—) spektrumai



5.3.10. ábra: A 40 V és 18,5 Pa mellett leválasztott három különböző rétegvastagságú öntartó a-C:H réteg (ACH<sub>51</sub>, ACH<sub>52</sub> és ACH<sub>53</sub>) reflexiós spektrumai

A reflexiós spektrumból az illesztést a következő gondolatmenet alapján végeztem el [98]: Egy átlátszó hordozón levő homogén,  $d$  rétegvastagságú vékonyréteg reflexiója felírható a következő jól ismert formulával [100]:

$$R = r_{13}^2 + \frac{n_s^2 t_{13}^4 r_{34}^2}{1 - r_{31}^2 r_{34}^2}, \quad (5.3.1)$$

ahol  $t_{ij}$  és  $r_{ij}$  a transzmisszió és reflexió amplitúdó együtthatója a különböző közegek között ( $i$ ,  $j$ : 1 és 4 a levegő, 2 a vékonyréteg és 3 a hordozó). Az előbb említett együtthatók a következő kifejezésekkel adhatók meg:

$$t_{13}^2 = \frac{t_{12}^2 t_{23}^2}{x^{-1} + r_{12}^2 r_{23}^2 x - 2r_{12} r_{23} \cos \Delta_2} \quad (5.3.2.)$$

$$r_{13}^2 = \frac{r_{12}^2 x^{-1} + r_{23}^2 x - 2r_{12} r_{23} \cos \Delta_1}{x^{-1} + r_{12}^2 r_{23}^2 x - 2r_{12} r_{23} \cos \Delta_2} \quad (5.3.3.)$$

$$r_{31}^2 = \frac{r_{12}^2 x + r_{23}^2 x^{-1} - 2r_{12} r_{23} \cos \Delta_1'}{x^{-1} + r_{12}^2 r_{23}^2 x - 2r_{12} r_{23} \cos \Delta_2}, \quad (5.3.4.)$$

ahol  $\Delta_1 = -\Delta_{12} + \Delta_{23} + 2\delta$  ;  $\Delta_1' = \Delta_{12} - \Delta_{23} + 2\delta$  ;  $\Delta_2 = \Delta_{12} + \Delta_{23} + 2\delta$  ;  $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$  ;

$x = \exp(-\alpha d)$  ;  $\delta = \frac{2\pi n d}{\lambda}$  és  $\Delta_{ii+1}$  a fázisugrások mértéke. Ez alapján kifejezhetők a transzmissziós és reflexiós együtthatók, melyek a következők:

$$t_{12} = \frac{2}{\left[(1+n)^2 + k^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (5.3.5.)$$

$$t_{23} = 2 \frac{n^2 + k^2}{\left[(n+n_s)^2 + k^2\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (5.3.6.)$$

$$t_{34} = \frac{2n_s}{n_s + 1} \quad (5.3.7.)$$

$$r_{12} = \left[ \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3.8.)$$

$$r_{23} = \left[ \frac{(n-n_s)^2 + k^2}{(n+n_s)^2 + k^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.3.9.)$$

$$r_{34} = \frac{(n_s - 1)}{(n_s + 1)} \quad (5.3.10.)$$

$$\Delta_{12} = \tan^{-1} \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1} \quad (5.3.11.)$$

$$\Delta_{23} = \tan^{-1} \frac{2n_s k}{n^2 + k^2 - n_s^2}, \quad (5.3.12.)$$

ahol  $n$  a vékonyréteg törésmutatója,  $n_s$  pedig a hordozó törésmutatója. Az előző egyenletek (5.3.1.-12.) alapján felírva a reflexiót a következő egyenlethez jutunk:

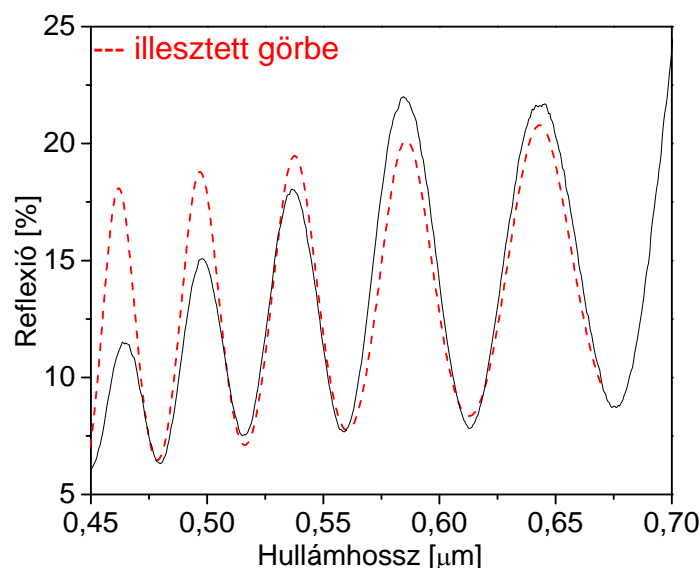


$$R = \frac{A - (B \cos 2\delta - C \sin 2\delta)x + Dx^2}{E - (F \cos 2\delta - G \sin 2\delta)x + Hx^2} + \frac{Jx^2}{E - (F \cos 2\delta - G \sin 2\delta)x + Hx^2} \cdot \frac{1}{L - (M \cos 2\delta - O \sin 2\delta)x + Px^2} \quad (5.3.13.)$$

, ahol

$$\begin{aligned} x &= e^{-\alpha \cdot d} = e^{\frac{-4\pi \cdot k \cdot d}{\lambda}} \\ \delta &= \frac{2\pi \cdot n \cdot d}{\lambda} \\ A &= \left[ (n-1)^2 + k^2 \right] \cdot \left[ (n+n_s)^2 + k^2 \right] \\ B &= 2 \cdot \left[ (n^2 + k^2 - 1) \cdot (n^2 + k^2 - n_s^2) + 4 \cdot k^2 \cdot n_s \right] \\ C &= 4 \cdot k \cdot \left[ n_s \cdot (n^2 + k^2 - 1) - (n^2 + k^2 - n_s^2) \right] \\ D &= \left[ (n+1)^2 + k^2 \right] \cdot \left[ (n-n_s)^2 + k^2 \right] \\ E &= \left[ (n+1)^2 + k^2 \right] \cdot \left[ (n+n_s)^2 + k^2 \right] \\ F &= 2 \cdot \left[ (n^2 + k^2 - 1) \cdot (n^2 + k^2 - n_s^2) - 4 \cdot k^2 \cdot n_s \right] \\ G &= 4 \cdot k \cdot \left[ n_s \cdot (n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_s^2) \right] \\ H &= \left[ (n-1)^2 + k^2 \right] \cdot \left[ (n-n_s)^2 + k^2 \right] \end{aligned}$$

Mivel a mi esetünkben nincs hordozó ezért az 5.3.13. egyenlet némileg leegyszerűsödik, tehát  $n_s$  helyére a levegő törésmutatója kerül. Az 5.3.13. egyenlet alapján elvégezve az illesztést a lumineszcencia erősítésnél vizsgált három mintára (ACH<sub>51</sub>, ACH<sub>52</sub> és ACH<sub>53</sub>) a rétegvastagságok a következők: 1075 nm, 1501 nm és 2056 nm. Az 5.3.11. ábrán az ACH<sub>53</sub> mintára látható az illesztés eredménye, mely jól mutatja az eredeti és az illesztett görbe szélsőérték helyeinek jó egyezését.



5.3.11. ábra: Az ACH<sub>53</sub> minta reflexiós spektruma (—) és annak illesztése (--) az 5.3.13. egyenlet alapján

Ezután nézzük meg a transzmissziós spektrum illesztését és a belőle meghatározható rétegvastagságokat. A transzmissziós illesztést a következő okfejtés alapján végeztem el: Az illesztést a jól áteresztő tartományban kell végezni egy olyan rétegen melyet két átlátszó anyag borít. A beeső fény amplitudójára a következő kifejezés írható fel:

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp\left(\frac{-2\pi i \eta d}{\lambda}\right)}{1 + r_1 r_2 \exp\left(\frac{-4\pi i \eta d}{\lambda}\right)}, \quad (5.3.14.)$$

ahol  $d$  a rétegvastagság,  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $r_1$ ,  $r_2$  az első illetve hátsó felületek transzmissziós és reflexiós együtthatói,  $\eta$  pedig a réteg komplex törésmutatója. Ez alapján a réteg transzmissziója felírható:

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2, \quad (5.3.15.)$$

ahol  $n_0$  és  $n_1$  a réteget előlről illetve hátulról borító anyagok törésmutatói. Tehát a transzmisszió kifejezhető a következőképpen:

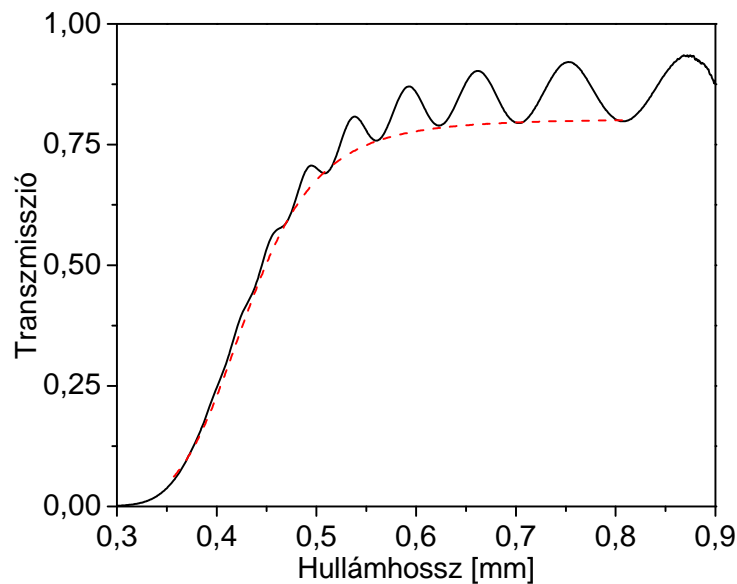
$$T = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1 C_2 \alpha \cos\left(\frac{4\pi n d}{\lambda}\right)}, \quad (5.3.16.)$$

ahol  $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$ ,  $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$  és  $\alpha = \exp\left(\frac{-4\pi k d}{\lambda}\right)$ .

Ez alapján a transzmissziós minimumokra, illetve maximumokra illeszthető burkológörbék a következő egyenletekkel adhatók meg [99]:

$$T_{\min} = \frac{16 \cdot n^2 \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot k \cdot d}{\lambda}}}{\left( C_1 - C_2 \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot k \cdot d}{\lambda}} \right)^2} ; \quad T_{\max} = \frac{16 \cdot n^2 \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot k \cdot d}{\lambda}}}{\left( C_1 + C_2 \cdot e^{-\frac{4 \cdot \pi \cdot k \cdot d}{\lambda}} \right)^2}, \quad (5.3.17.)$$

ahol  $n$  a törésmutató,  $k$  az extinkciós koefficiens,  $d$  a rétegvastagság,  $C_1$  és  $C_2$  konstansok. Az 5.3.12. ábrán bemutatok egy illesztési eredményt az ACH<sub>53</sub> mintára, amikor az illesztést a transzmissziós minimumokra végeztem.



5.3.12. ábra: Transzmissziós minimumokra elvégzett illesztés (---) az ACH<sub>53</sub> minta esetén

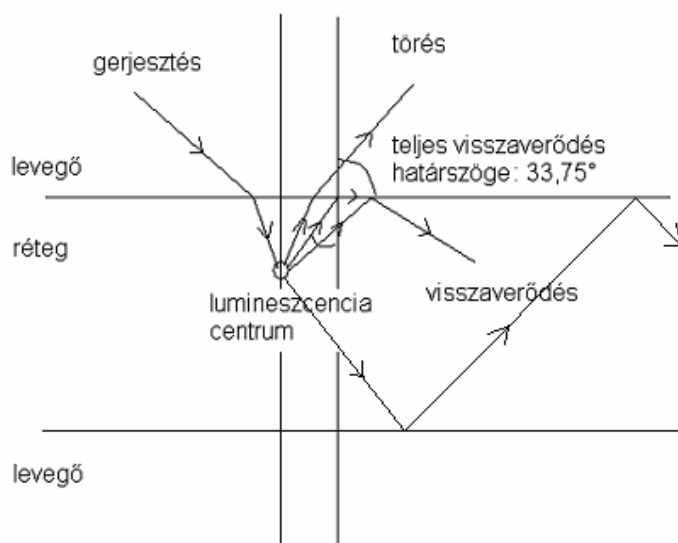
A transzmissziós minimumokra elvégzett illesztésből a vizsgált három öntartó réteg vastagságára 1083, 1528 és 2099 nm adódott. Ezek az értékek jó egyezést mutatnak a reflexiós mérésekből meghatározott rétegvastagság értékekkel.

A fotolumineszcencia, a reflexiós és a transzmissziós spektrumok Fabry-Perot rezonanciát mutatnak azokon a hullámhosszakon, melyek kielégítik a rezonancia feltételt [101]:

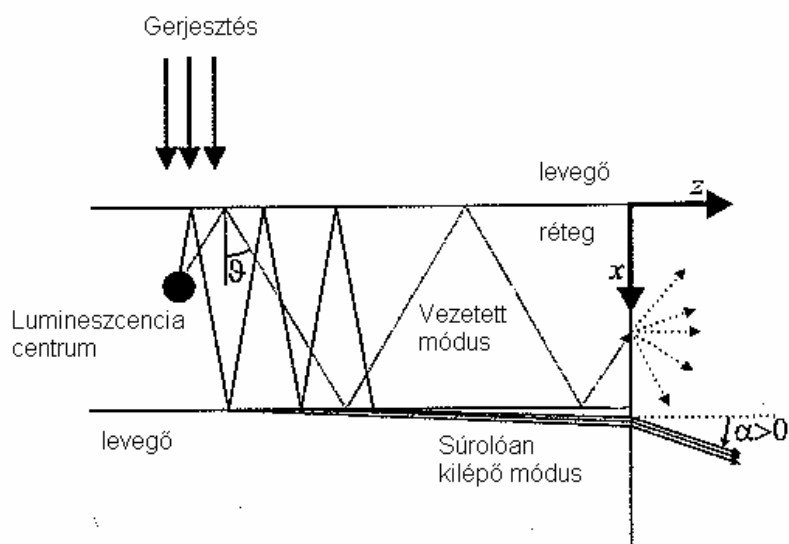
$$\lambda_m = \frac{2Ln}{m}, \quad (5.3.18.)$$

ahol  $m$  a módus száma,  $L$  a rétegvastagság és  $n$  a törésmutató. A vizsgált három különböző rétegvastagságú mintára a fotolumineszcencia spektrum modulált tartományát az (5.3.3.) rezonancia feltétel alapján illesztettem egész számú módusok felhasználásával és meghatároztam a rétegvastagságokat. Az 5.3.2. táblázatban foglaltam össze a különböző mérésekből meghatározott rétegvastagságokat. A különböző módszerekkel meghatározott rétegvastagságok között elég jó az egyezés. Különösen így van ez a kisebb módus számokra. Az eredmények alapján megállapíthatjuk tehát, hogy a fotolumineszcencia spektrum modulációja a Fabry-Perot rezonancia erősítés következménye.

A jelenség a következő. A gerjesztést követően a lumineszcencia centrumból emittált fény egy része, a teljes visszaverődés határszöge ( $33,78^\circ$ ) feletti értékeknél, a hátoldali réteglevegő határfelületére érkezve teljesen visszaverődik és nem lép ki a rétegből. Sorozatos visszaverődések során, a levegő-réteg határfelületen, eléri a réteg oldalát, majd ott kilép. Ez az ún. vezetett módus (guided mode) (5.3.14.ábra). Azonban az emittált fény egy része  $\alpha > 0$  szög alatt kilép a rétegből és interferencia révén, az optikai útkülönbségtől függően, az adott hullámhossznál erősítés vagy gyengítés lép fel [102]. A mi mérési geometriánkban csak ezen súrolóan kilépő lumineszcencia fény (leaky mode) (5.3.14.ábra) vizsgálatára van lehetőség.



5.3.13. ábra: A Fabry-Perot rezonancia erősítés jelensége

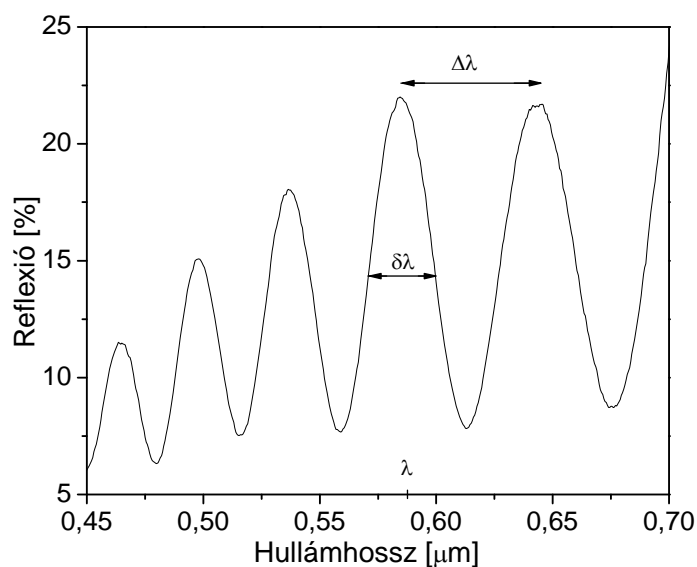


5.3.14. ábra: A vezetett és súrolóan kilépő módusok bemutatása [102]

A rezonátorként működő vékonyréteg minősítésére meghatároztam a jósági tényezőjét, mivel egy rezonátorban a feloldás határa a rezonátor  $Q$  jósági tényezőjével van kapcsolatban [103], amit úgy definiálunk, hogy

$$Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}, \quad (5.3.19.)$$

ahol  $\lambda$  a rezonancia hullámhossza és  $\Delta\lambda$  a rezonancia szélessége (5.3.15. ábra).

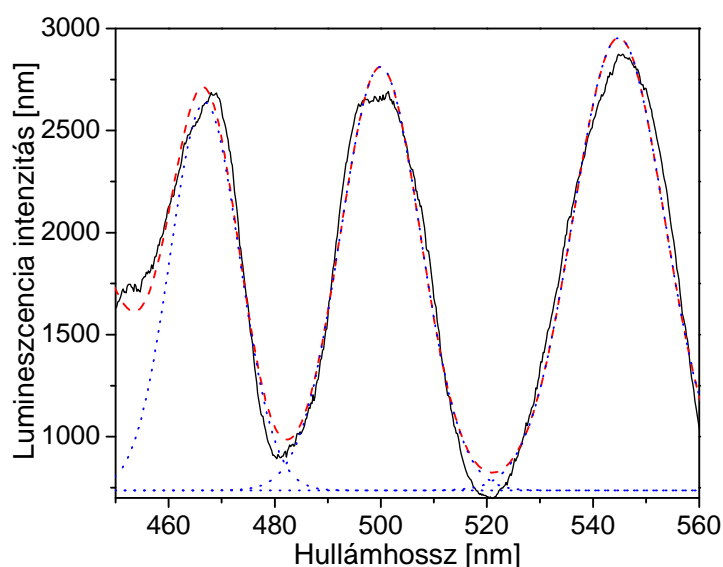


5.3.15. ábra: Az a-C:H vékonyréteg reflexiós spektruma

Meghatároztam még a Fabry-Perot etalonoknál használt finesz értéket, mely a szabad spektrális tartomány ( $\Delta\lambda$ ) és az átviteli függvény félértékszélességének ( $\delta\lambda$ ) a hányadosa (5.3.15. ábra):

$$F = \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda}. \quad (5.3.20.)$$

Ahhoz, hogy pontos értéket kapjak a fotolumineszcencia spektrumból, Gauss-görbék segítségével illeszttem az erősített sávokat (5.3.16.ábra), így megkaptam azok maximumhelyét és félértékszélességét. Ennek felhasználásával pedig meghatároztam az erősítés jósági tényezőjét és fineszt. A kapott értékeket az 5.3.2. táblázatban tüntettem fel.



5.3.16. ábra: A fotolumineszcencia spektrum modulált tartományában a maximumok illesztése Gauss-görbék segítségével

5.3.2. táblázat: A fotolumineszcencia, a transzmisszió és a reflexió modulációjából meghatározott rétegvastagságok a három vizsgált mintára.

ACH<sub>51</sub> minta esetén:

Emissziós maximumok (nm)	Törés-mutató	Módus	Rezonancia feltételből számolt rétegvastagság (μ)	Reflexióból számolt rétegvastagság (μ)	Transzmisszióból számolt rétegvastagság (μ)	Jósági tényező	Finesz
508	1,6376	7	1,088	1,075	1,083	23	2,4
445	1,6546	8	1,076				
393	1,6745	9	1,059				

ACH<sub>52</sub> minta esetén:

Emissziós maximumok (nm)	Törés-mutató	Módus	Rezonancia feltételből számolt rétegvastagság (μ)	Reflexióból számolt rétegvastagság (μ)	Transzmisszióból számolt rétegvastagság (μ)	Jósági tényező	Finesz
559	1,6298	9	1,545	1,501	1,528	29	2,5
499	1,6397	10	1,527				
448	1,6532	11	1,492				
399	1,673	12	1,433				

ACH<sub>53</sub> minta esetén:

Emissziós maximumok (nm)	Törés-mutató	Módus	Rezonancia feltételből számolt rétegvastagság (μ)	Reflexióból számolt rétegvastagság (μ)	Transzmisszióból számolt rétegvastagság (μ)	Jósági tényező	Finesz
546	1,6308	13	2,181	2,056	2,099	35	2,7
499	1,6404	14	2,138				
468	1,6475	15	2,135				
438	1,6568	16	2,12				

Az ACH<sub>53</sub> Fabry-Perot rezonátor jósági tényezője  $Q = 35$  és vonalszélessége  $\Delta\lambda = 15$  nm-nek adódott. Ez nem tekinthető rossz eredménynek, ha figyelembe vesszük, hogy egy teljesen egyszerű rezonátorról van szó, ugyanis itt csupán demonstrálni szerettem volna magát a jelenséget.

## Összefoglalás:

Különböző önfeltöltődési feszültségeknél öntartó a-C:H vékonyrétegeket készítettem és az integrális lumineszcencia intenzitást, valamint a fotolumineszcencia spektrális eloszlását összehasonlítottam az ugyanolyan paraméterek mellett készült, kristályos szilícium hordozón levő rétegekével. Megállapítottam, hogy az integrális lumineszcencia intenzitás az öntartó rétegeken minden esetben nagyobb (két nagyságrenddel) a hordozón levő rétegekhez viszonyítva, tehát megnő a lumineszcencia hatásfoka a hordozó eltávolítását követően. A fotolumineszcencia spektrális eloszlása azonban nem mutatja új lumineszcencia centrumok megjelenését az öntartó rétegeken.

A fotolumineszcencia spektrum kis energiájú oldalán az intenzitás erős modulációját detektáltam az öntartó rétegeken. Megvizsgáltam az intenzitás modulációját a gerjesztő hullámhossz függvényében és megállapítottam, hogy nem a gerjesztő fény interferenciája okozza a megfigyelt szerkezetet, ugyanakkor azt is igazoltam, hogy a gerjesztő hullámhossz növekedésével a moduláció mélysége csökken. Ennek alapján feltételeztem, hogy a lumineszcencia fény súrolóan való kilépése és az azt követő rezonancia erősítése és gyengítése okozza a fotolumineszcencia spektrum modulált szerkezetét. Ennek igazolására öntartó és hordozón levő mintapárokat készítettem ugyanazon leválasztási folyamatban. Spektrál ellipszometria segítségével meghatároztam a hordozón levő rétegek rétegvastagságát, törésmutatójának diszperzióját és abszorpciós spektrumát. Az öntartó rétegek transzmissziós és reflexiós spektrumaiból meghatároztam azok rétegvastagságát. Az optikai eredmények felhasználásával pedig igazoltam, hogy a lumineszcencia spektrum modulációja az emittált fény Fabry-Perot-féle rezonancia erősítésének eredménye. Meghatároztam a rezonátor jósági tényezőjét és vonalszélességét, amely a vizsgált rétegek közül a legjobbnál  $Q=35$  és  $\Delta\lambda=15$  nm-nek adódott.



## 6. Tézisek

- 1) Meghatároztam a benzol plazmából 20 és 200 V tartományba eső önfeltöltődési feszültségek mellett előállított a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciájának spektrális eloszlását és az emissziós sávot szétbontottam összetevő sávokra. Gerjesztési spektroszkópiával igazoltam az összetevő sávok létét. Megmutattam, hogy sem a fotolumineszcencia sáv súlypontjához tartozó fotonenergia, sem pedig a gerjesztési spektrum maximuma nem skálázódik a minták tilossáv szélességével. Ebből arra következtettem, hogy a benzol plazmából leválasztott a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcenciája molekulyszerű viselkedést mutat. A Raman szórási spektrumok analízisével a lumineszcencia spektrális tartományának a lehetséges szerkezeti hátterére (eredetére) következtettem [94].
- 2) Nagy számú mintából álló sorozat vizsgálatával igazoltam, hogy az integrális lumineszcencia intenzitás jó közelítéssel exponenciálisan csökken az önfeltöltődési feszültség növekedésével. Az exponenciális függés fennáll, ha az  $U_{SB}$  helyett bevezetjük a gerjesztési és az emissziós energia közti fotonenergiához tartozó abszorpciós koefficiens. Különböző nemsugárzó rekombinációs csatornákat megvizsgálva megmutattam, hogy a legvalószínűbb nemsugárzó átmenet az excitonszerű elektron-lyuk pár disszociációja az elektron alagutazása révén egy ugyanolyan energiánál levő akceptor helyhez [95].
- 3) A 20, 30 és 50 V önfeltöltődési feszültségek mellett előállított a-C:H rétegvastagság sorozatok fotolumineszcencia spektrumának meghatározásával megmutattam, hogy az emisszió súlypont pozíciója a kisebb fotonenergiák felé tolódik el a rétegvastagság növekedésével. Meghatároztam a gerjesztési spektrum maximumának és a tilossáv szélességnek a minták rétegvastagságától való függését és megállapítottam, hogy a gerjesztési spektrum nem követi a tilossáv szélesség változását, hanem a lumineszcencia energetikai pozíciójával skálázódik. Ezzel kísérletileg megerősítettem, hogy benzol plazmából előállított a-C:H vékonyrétegekben a lumineszcencia szempontjából hatékony optikai elnyelés és a sugárzó rekombináció ugyanabban a klaszterben megy végbe [96].

- 4) Kísérletileg igazoltam, hogy az a-C:H filmek rétegvastagságának a növelésével az integrális lumineszcencia intenzitás csökken. Meghatároztam a rétegvastagság sorozatok törésmutatójának diszperzióját 1,5-5 eV fotonenergia tartományban és megállapítottam, hogy a minták optikai sűrűsége nő a rétegvastagsággal. Raman szórási mérésekkel igazoltam, hogy a rétegvastagság növelésekor először a gyűrűs szerkezetek deformációja következik be, majd a vastagság további növelésekor konjugált kettős kötéseket tartalmazó láncok alakulnak ki. E szerkezeti változások megfelelő magyarázatot adnak az optikai sűrűség és a nemsugárzó átmenetek valószínűségének a növekedésére.
  
- 5) Öntartó a-C:H vékonyrétegek fotolumineszcencia spektrumában erős modulációt figyeltem meg a spektrum kisenergiájú oldalán. Ezt a modulációt az öntartó filmen teljes visszaverődést szenvedő lumineszcencia fény rezonancia erősítésének és gyengítésének tulajdonítottam. Független optikai (spektrál ellipszometriai és transzmissziós-reflexiós) mérések segítségével igazoltam, hogy valóban Fabry-Perot-féle rezonancia eredménye a lumineszcencia spektrumban tapasztalt moduláció. Meghatároztam a rezonátor jósági tényezőjét és vonalszélességét, amely a vizsgált rezonátor rétegek közül a legjobbnál  $Q=35$  és  $\Delta\lambda=15$  nm [97].

#### Tézispontokhoz kapcsolódó közlemények:

- [94] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik, *Multi – Band Structure of Amorphous Carbon Luminescence*, Diamond and Related Materials **11**, (2002) 1115
- [95] S. Tóth, M. Veres and M.Koós, *Photoluminescence in carbon-based amorphous materials*, Optics and Electro-Optics Research Vol. 254, Eds: Albert V. Berzilla, NOVA Publishers (2007) pp. 225-247 (In Press)
- [96] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós, *Influence of layer thickness on the photoluminescence and Raman scattering of a-C:H prepared from benzene*, Diamond and Related Materials **15**, (2006) 967
- [97] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós, *Fabry-Perot resonance enhancement-inhibition of spontaneous light emission from a-C:H thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 1336

## 7. Summary

The new scientific results achieved in my research work are summarized in the following Thesis:

- 1) I determined the spectral distribution of the photoluminescence on a-C:H thin films prepared from benzene in the 20-200 V self bias range. The emission band has been decomposed into component bands and by using excitation spectroscopy I have verified their presence in photoluminescence spectra. I have showed that neither the photon energy belonging to the PL centre of gravity nor the maximum position of the excitation spectrum do not scale with the band gap. On these basis I have arrived the conclusion that the PL of a-C:H films prepared from benzene shows molecule-like behaviour. Taking into account the results of Raman scattering study the possible structural origin of the PL spectral distribution is suggested [94].
- 2) I have pointed that the integral PL intensity decreases exponentially with increasing the self bias. This exponential dependence still exists if an inner parameter of the film, the absorption coefficient value taken at photon energy between the excitation and emission energy in place of the self bias. Analysing some different nonradiative recombination channels I have proved that the most probable nonradiative transition is the dissociation of an excitonic electron-hole pair mediated by the tunnelling of the electron in site (1) to an acceptor site (2) at the same energy [95].
- 3) Thickness series of a-C:H films deposited at 20, 30 and 50 V self biases I have prepared and by examination of their PL spectra I have pointed that the positions of the emission centre of gravity shifts into the lower photon energy range with increasing the film thickness. From the thickness dependence of the band gap and of the maximum of the excitation spectra I have concluded that the maximum position of the excitation spectra did not follow the change of the band gap with increasing the layer thickness, but the energetic position of the luminescence maximum. I have affirmed experimentally that the optical transitions effective in the excitation of the luminescence radiative recombination takes place in the same  $sp^2$  bounded cluster in a-C:H films prepared from benzene plasma [96].

- 4) I have affirmed experimentally the strong decrease of the integral luminescence intensity with the increase of film thickness. By the determination of refractive index in the 1,5-5 eV photon energy range on samples with different thicknesses, I have pointed that the optical density of the samples increases with the film thickness. Deformation of the aromatic structure followed by the development of conjugated double bounded chains with increase of film thickness I have proved by Raman scattering measurements. These structural changes could explain the increase of the optical density and of the probability of nonradiative transitions with layer thickness.
  
- 5) Strong modulation of luminescence intensity on the low energy side of the photoluminescence spectra of self supporting films I have observed. This modulation I have attributed to the resonance enhancement and inhibition of the photoluminescence light which reflected totally in the self supporting samples. Justification of this idea has been done with independent optical (transmission-reflection spectroscopy and spectral ellipsometry) measurements. Hence the observed modulation in the photoluminescence spectrum is the result of Fabry-Perot resonance with quality factor of  $Q=35$  and line width of  $\Delta\lambda=15$  nm for our best resonator [97].

#### **Publications related to my Ph.D. Thesis:**

- [94] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik, *Multi – Band Structure of Amorphous Carbon Luminescence*, Diamond and Related Materials **11**, (2002) 1115
- [95] S. Tóth, M. Veres and M.Koós, *Photoluminesce in carbon-based amorphous materials*, Optics and Electro-Optics Research Vol. 254, Eds: Albert V. Berzilla, NOVA Publishers (2007) pp. 225-247 (In Press)
- [96] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós, *Influence of layer thickness on the photoluminescence and Raman scattering of a-C:H prepared from benzene*, Diamond and Related Materials **15**, (2006) 967
- [97] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós, *Fabry-Perot resonance enhancement-inhibition of spontaneous light emission from a-C:H thin films*, Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 1336

#### A témához kapcsolódó további közlemények:

1. M. Koós, M. Füle, M. Veres, **S. Tóth** and I. Pócsik,  
*Composite Character of the Photoluminescence in Hydrogenated Amorphous Carbon Films*,  
J. Non-Crystalline Solids **299-302** (2002) 852
2. M. Veres, **S. Tóth**, M. N. Jegenyés, A.P. Caricato, M. Füle, Z. Tóth, M. Koós and I. Pócsik,  
*Raman Spectra of Carbon Films Prepared by Pulsed Laser Deposition in Different atmospheres*  
Proceedings of XVIIIth International Conference on Raman Spectroscopy, Ed. by J. Mink, G. Jalsovszky and G. Keresztury, (2002) 483-484
3. I. Pócsik, M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós, J. Kokavecz, Z. Tóth and G. Radnóczy  
*Carbon Nano-Particles Prepared by Ion-clustering in Plasma*  
Vacuum **71** (2003) 171
4. **S. Tóth**, A.P. Caricato, M. Füle, M. Veres, M. Koós and I. Pócsik,  
*Electronic structure of pulsed laser deposited carbon thin films monitored by photoluminescence*  
Diamond and Related Materials **12** (2003) 911
5. I. Pócsik, M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós,  
*Specific Statistical Features of Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Spectra of Graphite*  
Journal of Non-Crystalline Solids **338-340** (2004) 496
6. M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós, I. Pócsik,  
*Surface enhanced Raman scattering (SERS) investigation of amorphous carbon*  
Diamond and Related Materials **13** (2004) 1412
7. M. Veres, M. Füle, **S. Tóth**, M. Koós, I. Pócsik, J. Kokavecz, Z. Tóth and G. Radnóczy,  
*Simultaneous preparation of amorphous solid carbon films, and their cluster building blocks*  
Journal of Non-Crystalline Solids **351** (2005) 981-986
8. **S. Tóth**, M. Füle, M. Veres, M. Koós, I. Pócsik, J.R. Selman and D. Arcon,  
*Influence of amorphous carbon nano-clusters on the capacity of carbon black electrodes*,  
Thin Solid Films **482** (2005) 207-210
9. M. Veres, I. Pócsik, M. Koós, M. Füle, **S. Tóth**, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti,  
*Raman scattering of ultra-high molecular weight polyethylene treated by plasma immersion ion implantation*  
Thin Solid Films, **482** (2005) 211-215

10. M. Veres, M. Koós, **S. Tóth**, M. Füle, I. Pócsik, A. Tóth, M. Mohai, I. Bertóti,  
*Characterisation of a-C:H and oxygen-containing Si:C:H films by Raman spectroscopy and XPS*  
Diamond and Related Materials, **14** (2005) 1051-1056
11. M. Füle, **S. Tóth**, M. Veres, I. Pócsik, M. Koós,  
*Two bands structure of the photoluminescence excitation spectrum of the composite bands in a-C:H luminescence*  
Diamond and Related Materials **14** (2005) 1041-1046
12. M. Füle, M. Karaszi, **S. Tóth**, M. Veres, J. Dobránszky, L. Major and M. Koós  
*Carbon based protective surface layers on alloys for coronary stents,*  
Poster presentation on the Diamond and Related Materials Conference, Toulouse, France, 2005
13. **S. Tóth**, M. Füle, M. Veres, M. Koós, I. Pócsik, A. Tóth, T. Ujvári, I. Bertóti,  
*Photoluminescence of ultra-high molecular weight polyethylene modified by fast atom bombardment,*  
Thin Solid Films **497/1-2** (2006) 279-283
14. M. Veres, M. Koós, N. Orsós, **S. Tóth**, M. Füle, M. Mohai, I. Bertóti  
*Incorporation of Si in a-C:H films monitored by infrared excited Raman scattering,*  
Diamond and Related Materials **15** (2006) 932-935
15. M. Veres, **S. Tóth**, M. Füle and M. Koós  
*Thickness dependence of the structure of a-C:H thin films prepared by rf-CVD evidenced by Raman spectroscopy,*  
Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 1348-1351
16. M. Füle, **S. Tóth**, M. Veres, M. Koós  
*Size of spatial confinement at luminescence centers determined from resonant excitation bands of a-C:H photoluminescence,*  
Journal of Non-Crystalline Solids **352** (2006) 1340-1343
17. **S. Tóth**, M. Füle, M. Veres, I. Pócsik and M. Koós  
*Supercapacitor electrodes made from mixture of amorphous carbon nano-particles and carbon black*  
Materials Science Forum **537-538** (2007) 263-267
18. M. Veres, **S. Tóth**, M. Füle, J. Dobránszky, L. Major and M. Koós  
*Raman analysis of diamond-like carbon films deposited onto corrosion resistant alloys used for coronary stent fabrication*  
Materials Science **537-538** (2007) 277-283
19. J. Budai, **S. Tóth**, Z. Tóth, M. Koós  
*Diamond-like carbon films prepared by reactive pulsed laser deposition in hydrogen and methane ambient*  
Applied Surface Science **253** (2007) 8220

20. **S. Tóth**, M. Veres, M. Füle, J. Dobránszky, L. Major, M. Koós  
*Carbon-based coatings for cardiovascular stents*  
Poster presentation on the Fifth International Conference on Inorganic Materials,  
Ljubljana, Slovenia, 23-26. September 2006 (abstract book)
21. M. Veres, **S. Tóth**, M. Füle, J. Dobránszky, L. Major, M. Koós  
*Protective coating on coronary stents with functionalizable surface*  
Poster presentation on the 20<sup>th</sup> European Conference on Biomaterials, Nantes, France, 27.  
-September 1. October 2006 (proceedings)
22. M. Koós, M. Veres, **S. Tóth** and M. Füle  
*Raman Spectroscopy of CVD Carbon Thin Films Excited by Near-infrared Light*,  
In: Carbon: the future material for advanced technology applications, Eds. G. Messina and  
S. Santangelo, Springer' series Topics in Applied Physics, (2005) pp. 415-437

## 8. Irodalomjegyzék

- [1] S. Aisenberg, R. Chabot, J. Appl. Phys. **42** (1971) 2953
- [2] J. C. Angus, P. Koidl, S. Domitz, in: J. Mort. (Ed.), Plasma Deposited Thin Films, CRC Pres, Boca Raton, 1986
- [3] E. G. Spencer, P. H. Schmidt, D. C. Joy, F. J. Sansalone, Appl. Phys. Lett. **29** (1976) 118
- [4] C. Weissmantel, K. Bewilogua, D. Dietrich, H. J. Erler, H. Hinnenberg, S. Klose, W. Nowick, G. Reisse, Thin Solid Films **72** (1980) 19
- [5] T. Mori, Y. Namba, J. Vac. Sci. Technol. A **1** (1983) 23
- [6] W. M. Lau, I. Bello, X. Feng, L. J. Huang, Q. Fuang, Y. Zhenyu, R. Zhizhang, S. T. Lee, J. Appl. Phys. **70** (1991) 5623
- [7] F. Rossi, B. Andre, A. vanVeen, P. E. Mijenarends, H. Schut, M P. Delplancke, W. Gissler, J. Haupt, G. Lucazeau, L. Abello, J. Appl. Phys. **75** (1994) 3121
- [8] H. R. Kaufmann, J. Vac. Sci. Technol. **15** (1978) 272
- [9] R. Locher, C. Wild, P. Koidl, Surf. Coatings Technol. **47** (1991) 426
- [10] B. Druz, R. Ostan, S. Distefano, A. Hayes, V. Kanarov, V. Polyakov, Diamond and Rel. Mater. **7** (1998) 965
- [11] J. W. A. M. Gielen, M. C. M. van de Sanden, M. C. Schram, Appl. Phys. Lett. **69** (1996) 152
- [12] Y. Lifshitz, S. R. Kasi, J. W. Rabalais, W. Eckstein, Phys. Rev. B **41** (1990) 10468
- [13] Y. Lifshitz, Diamond Relat. Mater. **5** (1996) 388
- [14] H. Hoffsass, C. Ronning, T. Klumpp, E. Recknagel, Diamond Rel. Mater. **3** (1994) 137
- [15] J. P. Hirvonen, R. Lappalainen, J. Koskinen, A. Antilla, Mater. Sci. Forum **52** (1990) 197
- [16] F. Jansen, M. Mackonkin, S. Kaplan, S. Hark, J. Vac. Sci. Technol. A **3** (1985) 605
- [17] N. Savvides, J. Appl. Phys. **55** (1984) 4232
- [18] S. M. Rossnagel, M. A. Russak, J. J. Cuomo, J. Vac. Sci. Technol. A **5** (1987) 2150
- [19] N. H. Cho, K. M. Krishnan, D. K. Vries, M. D. Rubin, C. B. Hopper, B. Brushan, D. B. Bogy, J. Mater. Res. **5** (1990) 2543
- [20] M. Rubin, C. B. Hopper, N. H. Cho, B. Bhushan, J. Mater. Res. **5** (1990) 2538
- [21] J. Schwan, S. Ulrich, H. Roth, H. Ehrhardt, S. R. P. Silva, J. Robertson, R. Samlenski, J. Appl. Phys. **79** (1996) 1416
- [22] D. R. McKenzie, Rep. Prog. Phys. **59** (1996) 1611



- [23] P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, J. Koskinen, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 4777
- [24] B. F. Coll, M. Chowalla, *Surf. Coatings Technol.* **68** (1994) 131
- [25] A. Bubenzer, B. Dischler, G. Brandt, P. Koidl, *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 4590
- [26] C. Wild, P. Koidl, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 505
- [27] L. Holland, S. M. Ohja, *Thin Solid Films* **38** (1976) L17
- [28] Y. Catherine, C. Couderc, *Thin Solid Films* **144** (1986) 4590
- [29] F. Davanloo, E. M. Juengerman, D. R. Jander, T. J. Lee, C. B. Collins, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 2081
- [30] P. Kovarik, F. B. D. Bourdon, R. H. Prince, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 12123
- [31] A. A. Voevodin, M. S. Donley, *Surf. Coatings Technol.* **82** (1996) 199
- [32] A. Tóth, V. S. Khotimsky, I. Bertóti, G. Marletta, *J. Appl. Polym. Sci.* **60** (1996) 1883
- [33] A. Tóth, I. Bertóti, V. S. Khotimsky, G. Marletta, J. L. Sullivan, S. O. Saied, *Nucl. Instrum. Methods B* **122** (1997) 547
- [34] T. Ujvári, A. Tóth, J. Bertóti, P. M. Nagy, A. Juhász, *Solid State Ionics* **141-142** (2001) 225
- [35] J. E. Field, *Properties of Diamond*, Academic Press, London, 1993
- [36] J. Robertson, *Advances in Physics* **35** (1986) 317-374
- [37] J. C. Angus, C. C. Hayman, *Science* **241** (1988) 913
- [38] B. T. Kelly, *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, London, 1981
- [39] P. Koidl, C. Wild, R. Lochner and R. E. Sah, *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*, Eds. R. E. Clausing, L. L. Horton, J. C. Angus and P. Koidl, Plenum Press, New York, 1991, p.243.
- [40] W. Jacob, W. Moller, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 1771
- [41] J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R* **37** (2002) 129.
- [42] S. Craig, G. L. Harding, *Thin Solid Films* **96** (1982) 345
- [43] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M. R. Anderson, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 870
- [44] J. Robertson, E. P. O'Reilly, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 2946
- [45] P. N. Keating, *Phys. Rev.* **145** (1966) 637
- [46] F. H. Stillinger, T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 5262
- [47] J. Tersoff, *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2879
- [48] D. Brenner, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 9458
- [49] P. C. Kelires, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1829
- [50] C. Z. Wang, K. M. Ho, C. T. Chan, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 611

- [51] T. Frauenheim, P. Blaudeck, U. Stephan, G. Jungnickel, Phys. Rev. B **48** (1993) 4823
- [52] D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, N. Savvides, L. C. Botten, Philos. Mag. B **48** (1983) 341
- [53] G. Galli, R. A. Martin, R. Car, M. Parinello, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 555
- [54] P. A. Schultz, E. B. Stechel, Phys. Rev. B **57** (1998) 3295
- [55] J. Robertson, Phys. Rev. B **53** (1996) 16302
- [56] J. Robertson, Mater. Si. Forum **52** (1990) 125
- [57] R. Nemanich, J. Glass, G. Lucovsky, and R. Shroder, J. Vac. Sci. Technol. A **6** (1988) 1783.
- [58] J. Schwan, S. Ulrich, V. Bathori, H. Erhardt, and S. R. P. Silva, J. Appl. Phys. **80** (1996) 440.
- [59] M. A. Tamor, W. C. Vassel, J. Appl. Phys. **76** (1994) 3823.
- [60] M. Koós, M. Veres, S. Tóth and M. Füle, Raman Spectroscopy of CVD Carbon Thin Films Excited by Near-infrared Light, In: Carbon: the future material for advanced technology applications, Eds. G. Messina and S. Santangelo, Springer' series Topics in Applied Physics, (2005) pp 415-437
- [61] V. I. Merkulov, J. S. Lannin, C. H. Munro, S. A. Asher, V. S. Veerasamy and W. I. Milne, Phys. Rev. Letters **78** (1997) 4869
- [62] A. C. Ferrari, J. Robertson, Phys. Rev. B **64** (2001) 75414
- [63] C. W. Chen, J. Robertson, J. Non Cryst. Solids **227/228** (1998) 602
- [64] D. Wesner et al, Phys. Rev. B **28** (1983) 2152
- [65] N. F. Mott and E. P. Davis: Electronic Process in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford (1979)
- [66] S. R. Elliot: Physics of Amorphous Materials
- [67] M.-L. Theye, V. Paret and A. Sadki, Condensed Matter News, Vol. **7.**, Issue 1 (1998)
- [68] J. Robertson, Prog. Solid State Chem. **21** (1991) 199
- [69] M.-L. Theye, V. Paret and A. Sadki, Diam. Rel. Mater. **10** (2001) 182
- [70] S. V. Chernyshov, E. V. Terukov, V. A. Vassilyev and A. S. Volkov, J. Non-Cryst. Solids **134** (1991) 218
- [71] J. E. Bourée, T. Heitz, C. Godet, B. Dré villon, J. P. Condé, V. Chu, M. N. Berberan Santos, A. Fedorov, J. Non-Cryst. Solids **227-230** (1998) 574
- [72] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik, J. Non-Cryst. Solids **299-302** (2002) 853
- [73] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik, Diamond Rel. Mater. **11** (2002) 1115

- [74] Rusli, G. A. J. Amaratunga and S. R. P. Silva, *Opt. Materials* **6** (1996) 93
- [75] Rusli, G. A. J. Amaratunga and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 16306
- [76] M. Koós, I. Pócsik, J. Erostyák, A. Buzádi, *Non-Crys. Solids*, **227-230** (1998) 579
- [77] M. Koós, M. Veres, M. Füle and I. Pócsik, *Diam. Rel. Mater.* **11** (2002) 53
- [78] I. Pócsik and M. Koós, *Diam. Rel. Materials* **10** (2001) 161
- [79] M. Füle, S. Tóth, M. Veres, I. Pócsik, M. Koós, *Diamond and Related Materials* **14** (2005) 1041
- [80] M. Koós, I. Pócsik and L. Tóth, *Non-Cryst. Solids*, **164-166** (1993) 1151
- [81] M. N. Berberan-Santos, A. Fedorov, J. P. Conde, C. Godet, T. Heitz and J. E. Bourée, *Chem. Phys. Lett.* **319** (2000) 113
- [82] W. Lormes, M. Hundhausen, L. Ley, *J. Non-Cryst. Solids* **227-230** (1998) 570
- [83] C. Godet, M. N. Berberan-Santos, *Diam. Rel. Mat.* **10** (2001) 168
- [84] Rusli, J. Robertson and G. A. J. Amaratunga, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 2998
- [85] F. Demichelis, S. Schreiter, A. Tagliaferro, *Phys. Rev. B* **51** (1995) 2143
- [86] T. Heitz, C. Godet, J. E. Bourée, B. Drévilion and J. P. Conde, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 6045
- [87] F. Giorgis, F. Giuliani, C. F. Pirri, A. Tagliaferro and E. Tresso, *Diam. Rel. Mat.* **7** (1998) 435
- [88] R. S. Sussman, R. Ogden, *Phyl. Mag. B* **44** (1981) 137
- [89] M. Koós, I. Pócsik in *Physics and Application of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics* ed. By A. Andriesh, M. Bertolotti, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht Netherlands 1997 pp. 361-378
- [90] Y. Catherine, *Diamond and Diamond-Like Films and Coatings*, Plenum Press, New York, 1991
- [91] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum* **52** (1990) 41
- [92] A. Bubenzer et al., *J. Appl. Phys.* **54** (1983) 4592
- [93] X. Jiang, J. W. Zou, K. Reichelt, P. Grunberg, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 4729
- [94] M. Koós, M. Füle, M. Veres, S. Tóth and I. Pócsik, *Diamond and Related Materials* **11**, 1115 (2002).
- [95] S. Tóth, M. Veres and M. Koós, *Photoluminescence in carbon-based amorphous materials, Optics and Electro-Optics Research Vol. 254*, Eds: Albert V. Berzilla, NOVA Publishers (2007) pp. (In Press)
- [96] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós, *Diamond and Related Materials* **15**, 967-971

- (2006)
- [97] S. Tóth, M. Veres, M. Füle, M. Koós, *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 1336-1339 (2006)
- [98] D. A. Minkov, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22** (1989) 1157
- [99] J. C. Manifacier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9** (1976) 1002
- [100] I. V. Grebenstikov, A. G. Vlassov, B. S. Neporent, N. V. Suykovskaya, *Moskow: Gos. Izd. Teh-Teor. Lit.* (1946) 33
- [101] Serpengüzel et al., *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230** (1998) 1142
- [102] T. Ostatnicky, J. Valenta, I. Pelant, K. Luterová, R. G. Elliman, S. Cheylan and B. Hönerlage, *Opt. Materials* **27** (2005) 781
- [103] J. M. Vaughan in E. R. Pike and W. T. Welford (Eds.): *The Fabry-Perot interferometer: History, Theory, Practice and Applications*, Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1989

## 9. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak, akik valamilyen módon hozzájárultak munkám sikeréhez és a dolgozatom elkészüléséhez.

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, Koós Margitnak támogatásáért, tanácsaiért, útmutatásaiért és bátorításáért, amelyekkel jelentős mértékben hozzájárult munkám sikeréhez.

Köszönettel tartozom még néhai Pócsik Istvánnak munkám első éveiben nyújtott hasznos tanácsaiért.

Köszönet illeti a kutatócsoportunk további tagjait, Veres Miklóst és Füle Miklóst, a kutatásaimhoz nyújtott segítségükért.

Köszönetem szeretném kifejezni Watterich Andreának a fluoreszcencia spektrofotométer és Kovács Lászlónak a transzmissziós spektrométer használatának lehetővé tételéért, továbbá Tóth Zsoltnak és Budai Juditnak a spektrálellipszometriai méréseknél nyújtott segítségükért. Köszönet illeti még Hilbert Margitot a reflexiós spektrométer rendelkezéseimre bocsátásáért.

Köszönetet szeretnék mondani az MTA SZFKI igazgatójának Prof. Kollár Jánosnak, az intézet vezetőségének, valamint Czitrovsky Aladárnak, a Lézeralkalmazási Osztály osztályvezetőjének a kutatómunkámhoz szükséges megfelelő légkör biztosításáért.

A fenti eredmények a következő szervezetek támogatásával születtek:

- Magyar Tudományos Akadémia,
- Országos Tudományos Kutatási Alapprogramok,
- NATO Science for Peace